This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

L. BABU

TRAITÉ THÉORIQUE ET PRATIQUE DE MÉTALLURGIE GÉNÉRALE

TOME PREMIER

PARIS & LIÈGE
CH. BÉRANGER EDITEUR

Chem 7209.04

HARVARD COLLEGE LIBRARY

BOUGHT FROM THE INCOME OF THE FUND
BEQUEATHED BY
PETER PAUL FRANCIS DEGRAND
(1787–1855)
OF BOSTON

FOR FRENCH WORKS AND PERIODICALS ON THE EXACT SCIENCES
AND ON CHEMISTRY, ASTRONOMY AND OTHER SCIENCES
APPLIED TO THE ARTS AND TO NAVIGATION

SCIENCE CENTER LIBRARY

LIBRAIRIE SCIENTIFIQUE
ANCIENNE ET MODERNE
EMILE BLANCHARD
10, Rue de la Sorbonne, PARIS
VENTE, ACHAT, ECHANGE
de Livres Neufs et d'Occasion
COMMISSION-EXPORTATION RELIURE

TRAITÉ

THÉORIQUE ET PRATIQUE

DE

MÉTALLURGIE GÉNÉRALE

0

TRAITÉ

THÉORIQUE ET PRATIQUE

DE

MÉTALLURGIE GÉNÉRALE

PAR

L. BABU

Ingénieur en Chef des Mines
Professeur à l'École nationale supérieure des Mines

TOME PREMIER

ÉLÉMENTS ET PRODUITS DES OPÉRATIONS MÉTALLURGIQUES

MINERAIS — CAPITAL — TRAVAIL — ÉNERGIE
ÉNERGIE ÉLECTRIQUE — ÉNERGIE CHIMIQUE — ÉNERGIE MÉCANIQUE
ÉNERGIE THERMIQUE
COMBUSTION; PRODUCTION, UTILISATION ET RÉCUPÉRATION DE LA CHALEUR
MÉTAUX ET ALLIAGES — LAITIERS ET SCORIES

Avec 148 figures dans le texte

PARIS

LIBRAIRIE POLYTECHNIQUE Ch. BÉRANGER, ÉDITEUR
SUCCESSEUR DE BAUDRY ET Cie
15, RUE DES SAINTS-PÈRES, 15
MAISON A LIÉGE, 21, RUE DE LA RÉGENCE

1904

Tous droits réservés.

Chem 7209.04
v

HARVARD COLLEGE
JUL 23 1923
LIBRARY
DEGRAND FUND
(2 vols)

INTRODUCTION

« La Métallurgie est la science des méthodes et des pro-
« cédés à l'aide desquels on extrait des minerais, c'est-à-dire des
« diverses combinaisons métalliques naturelles, les métaux au
« degré de pureté qui les rend propres aux arts industriels. »

Telle est la définition que donne Percy, en 1864, dans son remarquable *Traité de Métallurgie*. Il considère la Métallurgie comme une *Science ;* quelques années après, Grüner la considère comme un *Art :*

« La Métallurgie, dit-il, est l'Art qui s'occupe de la prépara-
« tion des métaux. »

Sans prendre parti pour la Science ou pour l'Art — car il semble qu'actuellement la Métallurgie soit à la fois une Science et un Art, — on peut dire :

« La Métallurgie a pour objet l'extraction économique des
« métaux contenus dans les minerais, et leur transformation en
« produits utilisables dans les diverses industries. »

Si l'on se reporte à quelque cinquante ans en arrière, la Métallurgie apparaît seulement comme un *Art*. La plupart des méthodes appliquées sont exclusivement empiriques ; aucun laboratoire d'essais ne permet, dans les usines, de se rendre compte de la composition des matières traitées et de la qualité des produits obtenus.

Le fondeur de métaux procède un peu au hasard, cherchant

surtout, à l'origine, à imiter les méthodes déjà appliquées avec succès chez ses voisins. Pour donner au cuivre, au fer et surtout à l'acier, des propriétés spéciales, on use, dit-on, de poudres dont la composition, absolument secrète, se transmet de père en fils : c'est une pratique courante dans la fabrication des aciers fondus au creuset.

Chaque opération est effectuée par des artisans plus ou moins habiles dans la connaissance de leur art. Tel sait extraire des minerais de fer par traitement au bas-foyer, des aciers d'excellente qualité, alors que d'autres n'en tirent que des fers médiocres. La fabrication des bons produits, de même que le succès de toute opération métallurgique, dépend surtout de l'habileté professionnelle de l'artisan.

A l'époque actuelle, la Métallurgie tend à devenir de plus en plus une véritable *Science*. L'importance de l'art professionnel diminue chaque jour devant l'application scientifique, faite dans les méthodes opératoires, des lois de la chimie et, d'une manière générale, des lois des transformations de l'énergie.

Ces transformations ont lieu dans toute opération métallurgique. Généralement provoquées par des variations des facteurs tels que la température, la pression, le potentiel électrique, le potentiel chimique, etc., elles se manifestent soit par un dégagement ou une absorption de chaleur, soit par la création d'un courant électrique, soit par un changement d'état, etc. Il paraît donc indispensable de rappeler, dans un *Traité de Métallurgie générale*, les *Lois des Transformations de l'Énergie*.

Les procédés et les méthodes de traitement des divers métaux sont extrêmement variés. Le fer, le plomb, le zinc, l'étain, le nickel, l'antimoine, le mercure, ne s'obtiennent guère que par des opérations de grillage, de fusion, de distillation. La production de l'or, de l'argent, du cuivre, résulte souvent de l'application de méthodes de dissolution et de précipitation.

Pour certains minerais, les procédés de la voie sèche sont appliqués conjointement avec ceux de la voie humide.

On conçoit que, par suite des propriétés très différentes des divers métaux, chaque métal exige en quelque sorte une métallurgie spéciale. De la variété des minerais traités peuvent même résulter, pour un même métal, plusieurs procédés d'extraction. Cependant, toutes ces méthodes de traitement, bien distinctes en apparence, sont soumises à des lois communes ; et, en réalité elles mettent en jeu des procédés, des appareils analogues. De même les éléments qui interviennent en Métallurgie et les produits obtenus présentent un grand nombre de points communs.

L'étude de ces lois et de ces points communs constitue précisément la *Métallurgie générale*. Celle-ci a donc pour objet de définir les *Principes généraux* qui interviennent dans les opérations métallurgiques.

C'est dans cette vue, qu'a déjà été publié en 1875-1878, l'important *Traité de Métallurgie générale* de Grüner, qui rend encore actuellement aux métallurgistes les plus grands services.

Depuis cette époque, de nombreux procédés et appareils nouveaux ont été appliqués. Les recherches effectuées dans les laboratoires scientifiques et dans les usines ont donné lieu à une multitude d'observations, d'où l'on a déduit des résultats et des principes qui ont permis de fixer les modes opératoires dans un grand nombre de transformations.

Il y a peu d'années les températures étaient déterminées d'une manière très incertaine ; on appréciait simplement à l'œil les changements de couleur de la pièce soumise à l'action de la chaleur. De là les expressions de rouge sombre, rouge vif, cerise, cerise clair, blanc, etc., par lesquelles on définissait les températures. Actuellement, sans sortir de son bureau, l'ingénieur d'un atelier métallurgique peut connaître, à chaque instant et à quelques degrés près, la température d'un four ou celle d'une

pièce en chauffage. Toutes les variations de température sont accusées par un couple thermo-électrique placé dans le four, en relation, par un circuit électrique, avec un galvanomètre qui indique la force électromotrice du courant et la température correspondante.

De nouvelles lois ont été énoncées et ont déjà reçu de multiples applications. Il suffit de citer la *loi numérique de van t'Hoff*, qui permet d'étudier la dissociation des mélanges gazeux homogènes, la *loi de H. Le Chatelier*, sur le principe de l'action et de la réaction, la *loi de Gibbs* ou loi des phases, peut-être encore hypothétique, mais qui explique si bien beaucoup de phénomènes, et rend de si grands services dans l'étude des systèmes complexes tels que les alliages. On peut aussi prévoir les réactions auxquelles donne lieu, par exemple, la combustion, et déterminer les conditions les plus favorables pour une bonne utilisation de la puissance calorifique des combustibles.

Pour l'ordre à établir dans les *Principes généraux de la Métallurgie* dont l'ensemble constitue le présent Traité, on a pensé qu'il convient d'abord d'étudier les principaux *Éléments* qui interviennent dans les opérations métallurgiques. Tels sont les minerais, le capital, le travail, et les différents modes de l'énergie. La production de la chaleur et son utilisation ont été particulièrement développées, en raison de l'importance qu'elles présentent.

On examine ensuite les *Produits métallurgiques*, métaux et alliages, scories et laitiers. Leurs propriétés sont décrites surtout au point de vue de leur fusibilité et des tranformations qu'ils ont à subir. Il en est de même pour les diverses actions qu'exercent les laitiers et les scories sur la purification des métaux et des alliages.

Telles sont les principales matières traitées dans le premier volume de ce Traité.

Les propriétés des combustibles naturels, la fabrication des combustibles spéciaux, coke et gaz de gazogènes, ont été réservées pour le second volume. Celui-ci traite ensuite de l'étude et de la description des opérations métallurgiques et des appareils nécessaires pour les réaliser.

Le *Traité théorique et pratique de Métallurgie générale* que nous avons l'honneur de présenter, comprend ainsi deux volumes :

Tome I. — Éléments et produits des opérations métallurgiques ;

Tome II. — Combustibles, opérations métallurgiques et appareils nécessaires à leur réalisation.

Le premier volume comprend seize chapitres qui peuvent être rapidement résumés.

Le Chapitre I traite des propriétés des principaux *Minerais*, de leur échantillonnage et de leur mise en stock. On a insisté sur l'échantillonnage par suite de son utilité dans les achats des minerais et dans leur traitement.

Le Chapitre II s'applique à l'intervention du *Capital* en Métallurgie. On y montre l'importance du capital de premier, établissement et du fonds de roulement, la nécessité des amortissements. Quelques pages sont consacrées à la constitution du *Capital* et à sa rémunération.

Le *Travail* fait l'objet du Chapitre III, où se trouvent des exemples d'organisation du travail dans les entreprises métallurgiques, des notions sur le prix de revient et sur les modes d'application et de rémunération du Travail dans l'industrie métallurgique.

Le Chapitre IV est consacré à l'énumération des *Principes généraux de l'Énergie* et à leur application en métallurgie. On y étudie les transformations de l'Énergie et les lois qui les régissent.

Dans les Chapitres V et VI, l'*Énergie Élastique* et l'*Énergie Cinétique* sont étudiées surtout au point de vue des propriétés mécaniques des métaux et de la mesure de ces propriétés, élasticité, résistance à la rupture, fragilité.

L'*Énergie Électrique* constitue le Chapitre VII. Ses applications en métallurgie sont nombreuses, les principales sont examinées. Tels sont les effets thermiques de l'électricité et les effets chimiques de décomposition ou de recomposition de certains composés.

Dans le Chapitre VIII sont traitées les *Transformations de l'Énergie Chimique*, cette énergie latente qui se manifeste dans les réactions en général par un dégagement de chaleur. Ces transformations ont reçu de nombreuses applications, particulièrement dans la production de la chaleur et de l'électricité.

L'*Énergie Mécanique* qui fait l'objet du Chapitre IX est utilisée couramment presque dans toutes les opérations métallurgiques. Quelques notions sont données sur son utilisation, sa production et sa transmission dans les usines.

Le Chapitre X est consacré à l'*Énergie thermique*. On y étudie les *Principaux Usages de la Chaleur en Métallurgie*, en particulier les modifications de la forme des métaux et alliages et de leur constitution physique, les changements d'état, et enfin les réactions réversibles qui résultent des dissociations, ainsi que les réactions irréversibles dues à un repos chimique.

L'*Étude théorique de la Combustion* occupe tout le Chapitre XI. On y traite des chaleurs spécifiques et des chaleurs d'échauffement, des pouvoirs calorifiques, des températures de combustion et enfin de la mesure des températures, telle qu'elle a été si magistralement exposée dans le livre de MM. H. Le Chatelier et Boudouard.

Le Chapitre XI est consacré à la *Production de la chaleur* par la combustion des gaz, des liquides ou des combustibles solides.

On y examine les conditions les meilleures pour obtenir une bonne combustion.

Les Chapitres XIII et XIV s'occupent de l'*Utilisation de la chaleur dans les fours* et de la *Récupération de la chaleur des fumées*. Plusieurs bilans thermiques y sont établis. L'utilisation des fumées et l'influence de la récupération par les principaux procédés actuellement en usage font surtout l'objet de ces chapitres.

Les *Métaux et Alliages* sont examinés dans le Chapitre XV. On y décrit les transformations des métaux et des alliages, et les procédés d'études, tels qu'ils ont été préconisés par MM. S. Robert Austen, Rozeboom, Osmond, Le Chatelier, Sauveur, Howe, Charpy, Dumas, etc.

Enfin le Chapitre XVI s'applique exclusivement aux *Laitiers et Scories :* propriétés générales, fusibilité, actions chimiques des laitiers et des scories sur les propriétés des métaux, utilisation des laitiers. Les chiffres donnés pour les températures et les chaleurs totales de fusion sont surtout extraits des travaux faits sur la détermination des chaleurs totales des laitiers calciques, par M. Akerman et sur le point d'affaissement des scories ferreuses, par M. le professeur H. O. Hofman.

TRAITÉ

DE

MÉTALLURGIE GÉNÉRALE

CHAPITRE PREMIER

MINERAIS

I. — Classement des Minerais.

VARIÉTÉS DIVERSES DES MINERAIS

Les *minerais* sont les substances minérales naturelles d'où l'on extrait les métaux. Répartis dans les divers étages géologiques, on les rencontre à l'état d'amas, de couches, qui constituent ce qu'on appelle les *gîtes minéraux*.

La manière dont se présentent ces gîtes est fort variable, et la diversité des minerais produits par l'exploitation des mines est pour ainsi dire infinie. Un type extrême est fourni par les minerais compacts, homogènes, tels que se présentent, par exemple, les minerais de fer dans les couches stratifiées de la Lorraine. Là, l'oxyde de fer est à peu près uniformément réparti dans toute l'épaisseur de la couche exploitée et le minerai, sorti au jour, présente l'aspect d'une masse homogène. L'oxyde de fer n'est pas pur, mais, intimement mélangé à de l'argile ou à du carbonate de calcium, il ne peut en être séparé par des procédés mécaniques facilement applicables. Le minerai extrait est livré brut aux usines métallurgiques qui doivent en tirer directement parti.

De même, dans le grand amas de minerai de cuivre de Rio-Tinto, en Andalousie, la pyrite de cuivre et la pyrite de fer sont mélangées d'une manière trop parfaite pour qu'on puisse en faire la séparation. Il faut encore que le métallurgiste traite directement, sans enrichissement préalable, cette masse minérale homogène dont la teneur est cependant inférieure à 4 p. 100 de cuivre.

Dans un filon de plomb, la galène qui constitue le minerai proprement dit, est au contraire généralement répartie d'une manière fort peu uniforme dans la masse du remplissage du gîte. En certains points le filon, massif, présente une veine de galène plus ou moins épaisse, nettement limitée, qui peut être abattue à part. Un simple triage à la main sépare cette galène pure des roches qui ont pu tomber en même temps qu'elle, et on obtient ainsi directement des minerais très riches à 70 p. 100 de teneur en plomb.

Plus loin le filon s'élargit, mais la galène au lieu de rester à l'état de veine massive, distincte, se dissémine dans toute l'épaisseur du filon, soit à l'état de petites veinules, soit simplement à l'état de mouches. Quel que soit le soin avec lequel se fait l'abatage, il est là tout à fait impossible de séparer, dans la mine, la galène d'avec les autres éléments qui constituent le remplissage du filon. Quartz, argile, pyrite, sulfate de baryum, roche encaissante, sont abattus en même temps que la galène, et l'ensemble du minerai sorti au jour ne tient que 10 à 8, quelquefois même 5 p. 100 de plomb seulement.

Le plus souvent un triage à la main, ou bien des procédés d'enrichissement mécanique dont le principal est le classement par différence de densité, séparent une grande partie des matières étrangères qui accompagnent la galène. Celle-ci se concentre alors dans une partie riche, dont la teneur en plomb peut être portée suivant les cas à 20 ou même à plus de 60 p. 100. Ces opérations d'enrichissement s'effectuent dans des ateliers spéciaux, généralement établis sur les mines. Ce sont les *ateliers de préparation mécanique* qu'on désigne simplement sous le nom de *laveries*, parce que, le plus souvent, le lavage à l'eau est la principale opération du traitement.

Enfin, d'autres fois, et c'est souvent le cas pour les minerais d'argent, les minéraux argentifères tels que sulfures ou antimoniosulfures, répartis en mouches ou veinules dans la masse d'un filon dont le remplissage est formé de quartz, de calcite et autres éléments terreux, ne peuvent être concentrés, ni rassemblés par des moyens purement mécaniques. Bien que leur teneur soit seulement de quelques centaines de grammes d'argent par tonne, les minerais doivent subir tels quels le traitement métallurgique.

Dans les cas où les minerais peuvent être enrichis par des procé-

dés mécaniques, c'est à l'exploitant de mines qu'il appartient de déterminer, dans la livraison aux ateliers métallurgiques, quelle est la teneur la plus avantageuse. Celle-ci dépend de l'éloignement des usines, des pertes au lavage, des frais de traitement demandés pour l'extraction du métal. Quel que soit cependant le soin apporté dans l'enrichissement, à côté de la substance minérale proprement dite, existent toujours des minéraux étrangers provenant du remplissage du gîte ou de la roche encaissante.

CLASSEMENT D'APRÈS LES GANGUES ET LA NATURE DU COMPOSÉ MÉTALLIQUE

Les minerais que reçoivent les usines sont donc toujours formés d'un ou plusieurs *composés minéraux du métal qu'on se propose d'extraire*, accompagnés de matières inertes qui leur sont plus ou moins intimement mélangées et qu'on désigne sous le nom de *gangues*.

C'est ainsi que les oxydes de fer, oligiste, hématites, fer oxydulé, forment l'élément principal des minerais de fer, qui sont, suivant les cas, à gangue siliceuse, argileuse ou calcaire. Le plomb, le zinc, le cuivre, se rencontrent le plus souvent à l'état de combinaisons sulfurées, avec des gangues telles que quartz, argile, carbonate de fer, sulfate de baryum, carbonate de calcium, etc.

Souvent aussi des composés métalliques sont *gangues* pour des minerais dont il s'agit d'extraire un autre métal. De même que la galène peut être une gangue des minerais de zinc, de même la blende constitue une gangue extrêmement gênante dans le traitement des minerais de plomb zincifères.

On peut ainsi classer les minerais en deux grandes catégories : *minerais à gangues terreuses*, et *minerais à gangues métalliques*.

Les principales gangues terreuses sont le quartz, l'argile, le carbonate de calcium, la dolomie, le sulfate de baryum. Il faut y joindre les roches encaissant le gîte, telles que : granites, porphyres, serpentines, grès, schistes, etc..., qui se mêlent au minerai lors de l'abatage ou qui sont par elles-mêmes exploitées en raison de leur imprégnation en la matière utile.

Les gangues métalliques, qui interviennent dans presque tous les gîtes, sont l'oxyde, le carbonate et la pyrite de fer. L'oxyde de fer

se rencontre notamment aux affleurements des filons, dans les parties affectées par l'action des agents atmosphériques.

Tous les sulfures sont là transformés en oxydes ou carbonates, et la coloration rouge que communique l'oxyde de fer à ces minerais d'affleurement leur a fait donner le nom de *minerais des chapeaux de fer*. Ces chapeaux de fer se rencontrent à la partie supérieure de tous les gîtes de minéraux sulfurés; ils s'enfoncent jusqu'à une profondeur plus ou moins grande, qui dépend surtout du niveau d'étiage des eaux souterraines et de la perméabilité des roches encaissantes.

Dans l'exploitation des filons — et c'est là un cas général pour les filons de plomb, de cuivre, de zinc et d'argent — il y a toujours deux périodes à considérer. Les minerais oxydés des affleurements, d'où une simple fusion réductive extrait le métal à l'état presque pur, ne tardent pas à faire place aux minéraux sulfurés, souvent très complexes, contenant, outre les sulfures simples, des arséniures, sulfo-arséniures, antimoniures, etc., de traitement parfois fort difficile. De là, les mécomptes qu'éprouvent souvent des sociétés à la fois minières et métallurgiques. Outillées à l'origine pour la fusion de minerais oxydés, les usines n'offrent plus, lorsque les mines arrivent au niveau des eaux permanentes, que des installations inutilisables pour les nouveaux minerais. Plusieurs très grandes mines sont passées par de tels points critiques. L'exemple des importantes mines de plomb de Broken-Hill, en Australie, montre quelles difficultés rencontre parfois le métallurgiste dans l'extraction des métaux de certains minerais complexes, succédant à des minerais d'affleurement simples à traiter.

Ainsi amené à appliquer des méthodes de travail, souvent fort différentes, aux minerais d'affleurement et aux minerais extraits en profondeur, le métallurgiste ne peut pas cependant multiplier à l'infini les procédés qui conviendraient le mieux pour chacune des variétés de minerai qu'il est appelé à recevoir. Il s'efforce, au contraire, de tirer le meilleur parti possible de cette diversité, et cela souvent avec grand avantage, pour obtenir des mélanges permettant d'abaisser autant que possible le prix de revient du traitement rapporté à la tonne du métal extrait.

Quand il s'agit de fusion réductive notamment, les gangues ont rarement la composition chimique du laitier ou de la scorie qu'il est

nécessaire de produire. Généralement trop riches en silice ou en argile, les minerais, pour fondre, doivent subir des additions basiques. On comprend alors l'importance que peuvent prendre certains minerais basiques, trop pauvres pour être traités seuls, mais qui remplacent avantageusement les additions stériles de calcaire ou de dolomie — la *castine*, comme on dit, — de valeur nulle au point de vue du rendement en métal. Tel est le cas qui se rencontre dans plusieurs établissements métallurgiques de la Lorraine et du Luxembourg. Tandis que certains maîtres de forges de cette région doivent, par l'addition de castine, appauvrir un lit de fusion déjà assez peu riche, d'autres, plus favorisés, font naturellement des dosages convenables par le simple réglage de l'exploitation des couches siliceuses et des *minettes* calcaires.

C'est donc surtout en vue d'arriver économiquement à des lits de fusion remplissant les conditions voulues, qu'il importe de classer les minerais. D'autres fois au contraire, et c'est le cas dans la distillation des minerais pour zinc ou pour oxyde d'antimoine, on cherche à obtenir des mélanges aussi réfractaires que possible.

Pour arriver à ce résultat, il est indispensable que les minerais soient exactement classés suivant la nature des gangues. De là l'utilité d'un grand espace, constituant les haldes à minerais, où sont mises en stock, chacune à part, les diverses variétés de minerai que l'usine est appelée à recevoir. Cette classification, pratiquement fort simple à réaliser dans les usines à fonte qui traitent les minerais à peu près uniformes de la Lorraine et du Luxembourg, complique déjà assez notablement le service des hauts fourneaux du centre et du midi de la France, alimentés par des minerais de provenances diverses. On réunit jusqu'à cinq ou six variétés de minerai dans le même lit de fusion, et les changements de dosage qu'il faut faire subir à celui-ci, suivant la fonte voulue, augmentent encore le nombre des minerais qu'il est nécessaire d'avoir en réserve.

C'est donc d'abord d'après la nature de leurs gangues que les minerais sont classés et mis en stock. Dans les minerais à *gangues terreuses*, on distingue ceux dont la gangue est *siliceuse*, *alumineuse*, *argileuse*, *marneuse*, *calcaire*, *dolomitique*, *barytique*, etc... Quelquefois on se trouve en présence de minerais renfermant à la fois plusieurs gangues qui constituent de nouvelles sortes à mettre à part.

Souvent on désigne sous le nom de *minerais à gangues douces* ceux qui sont faciles à fondre ou qui peuvent remplacer une plus ou moins grande quantité de castine dans les dosages.

Les minerais à *gangues métalliques* sont répartis en minerais à gangue *oxydée*, *ferreuse*, *pyriteuse*, *arsenicale*, *blendeuse*. Celles-ci peuvent d'ailleurs se rencontrer dans le même minerai avec des gangues terreuses, et le nombre des variétés à distinguer devient ainsi parfois fort grand. On le constate par exemple dans les usines à plomb alimentées par des minerais de diverses provenances. Les dépôts couvrent alors une large surface, et des centaines de cases, bien nettement séparées les unes des autres, permettent d'isoler toutes les qualités de minerais que l'usine peut avoir à traiter.

SÉPARATION DES MINERAIS PURS

Mais à côté des gangues proprement dites, qui ont surtout une action sur le degré de fusibilité du minerai ou sur la consommation des réactifs quand ceux-ci interviennent par voie de dissolution, existent d'autres éléments dont l'influence se fait sentir sur le métal produit. Tandis que la nature des gangues n'a guère d'action que sur le prix de revient du traitement du minerai, la nature de ces derniers éléments au contraire vient agir sur la qualité et la valeur du produit marchand. C'est ainsi que les fontes obtenues avec des minerais tenant de faibles quantités de soufre ou de phosphore présentent une notable moins-value sur celles obtenues avec les minerais purs, tels que certains fers oxydulés de Suède, les hématites de Bilbao, les oligistes de l'île d'Elbe.

Il semble cependant que les différences résultant de la présence de ces éléments dits *nuisibles* perdent quelque peu de leur importance par suite des progrès réalisés dans les méthodes de traitement. Les minerais de fer de la Lorraine, que leur teneur de 0,4 à 0,8 p. 100 de phosphore faisait, il y a quelque vingt-cinq ans, considérer comme à peu près inutilisables, ont donné lieu à la création d'un des districts métallurgiques les plus importants du monde. Il a suffi que Thomas découvrît le procédé de déphosphoration qui porte son nom, pour qu'une telle transformation s'effectuât naturellement.

Il y a lieu toutefois, pour les usines qui reçoivent à la fois des

minerais purs et des *minerais impurs*, de séparer nettement dans les stocks ces deux catégories de minerais. Tandis qu'on réserve les premiers pour les fabrications spécialement soignées, dont le prix de vente présente une notable plus-value, les seconds entrent seulement dans la production des métaux de qualité ordinaire. Au point de vue de la valeur des produits, les usines ont donc en général un très grand intérêt à traiter séparément les minerais qui se différencient de telle manière. C'est de plus avec les produits obtenus en partant des minerais les plus purs, que chaque usine métallurgique se constitue une qualité spéciale de produits qui contribue à l'établir en bonne place sur le marché des métaux.

CLASSEMENT SUIVANT LA TENEUR

Sur cette classification par gangues vient se superposer un autre groupement de très grande importance pratique. Pour fixer la valeur des divers minerais et pour déterminer leur rendement, il est nécessaire de les séparer suivant leur *teneur en métal utile*. Quelquefois les minerais à haute teneur ne sont pas traités de la même manière que ceux dits à moyenne ou à basse teneur. S'agit-il de minerais riches de cuivre, de plomb, d'argent, à traiter par grillage et fusion réductive, on repasse les scories de la fusion, on supprime les premières opérations de la formule de travail, pour faire entrer directement les minerais dans les opérations de la fin du traitement métallurgique.

Cette dénomination de minerais riches, moyens ou pauvres, n'a d'ailleurs aucune signification absolue pour les divers minerais. Les minerais de fer, de plomb, d'étain, de zinc, ne sont guère considérés comme riches que si leur teneur dépasse 50 p. 100. Il suffit que la teneur d'un minerai de cuivre dépasse 12 à 15 p. 100 pour que celui-ci rentre dans la catégorie des minerais riches.

Tout autres sont les chiffres quand il s'agit de métaux précieux. Déjà, à 1 kilogramme par tonne, un minerai d'argent est considéré comme riche dans presque tous les pays ; et, si dans les régions d'accès difficile et à climat rude, tels que la Guyane ou le Klondyke, les minerais d'or contenant une once par tonne sont réputés pauvres, presque partout, une teneur de 20 grammes est considérée comme

donnant de très larges bénéfices. Les grands placers de la Californie et de l'Australie, célèbres par leur richesse, ne tiennent généralement pas plus de 3 grammes d'or par tonne; ce ne sont pas là cependant des minerais pauvres, puisqu'on arrive à traiter couramment des alluvions ne tenant que quelques décigrammes d'or par mètre cube.

OPÉRATIONS DE CLASSEMENT

Au point de vue pratique, il résulte de là que les usines métallurgiques alimentées par des minerais de diverses provenances doivent être établies en vue de permettre le classement et la séparation des lots de toutes les variétés de minerais que l'usine peut recevoir. A son arrivée, chaque lot, préalablement numéroté, pesé et échantillonné, est conservé à part, soit en tas, soit dans une case spéciale. Il reste là, jusqu'à ce qu'il entre dans un lit de fusion convenablement calculé.

Les premières opérations que subit tout minerai en entrant à l'atelier métallurgique sont donc l'*échantillonnage* et la *mise en stock* sur les parcs à minerai.

II. — **Échantillonnage**.

IMPORTANCE ET PRINCIPES DE L'ÉCHANTILLONNAGE

On peut quelquefois, à simple vue, évaluer approximativement la teneur et la nature des minerais. Pour avoir des chiffres précis, il est indispensable de recourir à l'analyse chimique pratiquée dans un laboratoire spécial d'essais. Les recherches chimiques sont du domaine de la docimasie ; elles ne peuvent s'exercer que sur des échantillons de faible poids, de quelques centaines de grammes seulement. Pour que les analyses ainsi faites donnent bien la composition du lot correspondant, il faut qu'il y ait identité de composition chimique entre le lot de minerai et l'échantillon prélevé.

De là l'importance du *prélèvement des prises d'essais* qui est effectué non seulement sur tous les minerais qui entrent à l'usine, mais aussi sur les produits intermédiaires, métalliques ou scoriacés, qui proviennent du traitement.

On procède à l'échantillonnage avec un soin d'autant plus grand que le minerai sur lequel on opère a plus de valeur. Une approximation de une unité dans la détermination de la teneur des minerais de fer est suffisante dans la plupart des cas; pour les minerais de cuivre, l'échantillon doit représenter beaucoup plus exactement le lot sur lequel il a été prélevé. Enfin, quand il s'agit de métaux précieux, les différences de teneur que peuvent donner plusieurs prises d'essai ne doivent pas dépasser quelques grammes par tonne. Si l'on peut par suite, dans le premier cas, se contenter d'un échantillonnage rapidement fait sur des minerais en plus ou moins gros morceaux, il est indispensable, avec les minerais de grande valeur, de rendre d'abord les lots à échantillonner aussi homogènes que possible par un broyage poussé plus ou moins loin.

Le procédé qui consiste, pour effectuer la prise d'essai, à prélever en différents points d'un tas de minerai des morceaux ou de petites quantités de minerai pulvérulent, est tout à fait insuffisant pour donner une idée, même approximative, de la valeur du lot examiné. Les gangues sont généralement plus dures que le minéral utile, et l'échantillon prélevé est plus ou moins riche suivant la quantité de menu qui entre dans sa composition. Pour obtenir des prises d'essai représentant bien la teneur moyenne des minerais à analyser, on a recours à des procédés méthodiques d'échantillonnage, dont l'application stricte rend très probable l'identité de composition du lot de minerai et de la prise d'essai prélevée.

Une première difficulté se présente tout d'abord. Les minerais, quels qu'ils soient, et surtout les minerais fins et argileux, contiennent un élément qui varie avec le temps : c'est l'eau hygrométrique dont ils sont toujours plus ou moins imprégnés. Quelques-uns, très humides au sortir de la mine, perdent en partie cette humidité au contact de l'air; d'autres, au contraire, absorbent des eaux de pluie, qu'ils retiennent plus ou moins longtemps suivant l'état hygrométrique de l'atmosphère. Le minerai ne reste pas ainsi identique à lui-même, et, du fait de son humidité, le poids d'un lot varie dans une assez large mesure. D'une manière générale, le poids de minerai obtenu à un moment donné comprend le poids du minerai sec, invariable, et le poids de l'eau hygrométrique, variable avec les manipulations que le minerai a subies. Une prise d'essai faite

sur des minerais humides, soumise à des broyages successifs, perd souvent une notable quantité d'eau avant d'être soumise à l'analyse. Au moment où le chimiste l'examine, elle n'est donc plus identique au minerai sur lequel elle a été prélevée, et les résultats obtenus ne s'appliquent certainement pas avec exactitude au lot de minerai considéré.

Si l'on désigne par P′ le poids du minerai obtenu au moment de la prise d'essai ; par P le poids du minerai sec (desséché à 100°) et par h la teneur pour cent en eau hygrométrique, on a :

$$P'(1 - h) = P.$$

La valeur du minerai se détermine par le poids P du minerai sec, dont on détermine exactement la composition au laboratoire ; mais, pour avoir ce poids P lui-même, il faut retrancher du poids P′ obtenu à la pesée, le poids $P'h$ de l'eau de mouillage contenue dans le minerai au moment même de la pesée. La prise d'échantillon, qui s'effectue elle aussi au moment de la pesée, est donc corrélative de cette opération très importante : la détermination immédiate de l'humidité du minerai.

L'échantillonnage d'un lot de minerai comprend alors quatre opérations successives :

1° Prélèvement de la prise d'essai ;
2° Réduction de la prise d'essai à quelques centaines de grammes ;
3° Détermination de l'humidité ;
4° Introduction dans les flacons destinés aux laboratoires.

1° Prélèvement de la prise d'essai

Le prélèvement de la prise d'essai est l'opération la plus délicate et, dans certains cas, la plus incertaine. Il s'agit, par exemple, de prélever sur un lot de plusieurs centaines de tonnes, un échantillon pesant seulement quelques tonnes, et dont la composition doit représenter, aussi exactement que possible, la composition moyenne de tout le lot de minerai.

Quand celui-ci est à l'état de *schlichs* dont les plus gros grains ont seulement quelques millimètres, il présente par ce seul fait une homogénéité qui rend beaucoup plus simple le prélèvement. Quand

il est formé de morceaux de toutes les dimensions mélangés à des menus, la prise d'échantillon est beaucoup plus incertaine. L'expérience montre que, s'il y a intervention effective manuelle du vendeur ou de l'acheteur, quelle que soit la bonne foi de ces intéressés, la prise d'essai est systématiquement faussée dans un sens favorable ou en sens inverse. Instinctivement et sans même s'en douter, les agents chargés du prélèvement font un choix en faveur de la partie qu'ils représentent.

C'est pour éviter l'influence des intéressés qu'ont été combinées les diverses méthodes de prises d'essai en usage dans l'industrie métallurgique.

Les unes procèdent par *prélèvement continu*. Tout le minerai passe en un point déterminé d'où l'on dérive constamment un petit courant de minerai destiné à constituer la prise d'essai. Elles donnent surtout de bons résultats avec les minerais assez homogènes, bien classés, ne comprenant pas des morceaux de grosseurs trop différentes ; elles conviennent particulièrement pour les schlichs sortant des ateliers de préparation mécanique. Par contre, appliquées avec des appareils établis d'une manière imparfaite, ces méthodes peuvent donner lieu à des erreurs systématiques qui affectent dans un sens déterminé le prélèvement de la prise d'essai.

D'autres méthodes, d'un usage plus répandu, évitent toute cause d'erreurs systématiques. A des intervalles de temps déterminés, on détourne tout le courant du minerai pour l'envoyer dans le récipient spécial où l'on rassemble la prise d'essai. Généralement ces prélèvements se font à des intervalles de temps périodiques, et on règle la durée des prélèvements de manière que la prise d'essai représente une fraction, fixée d'avance, du lot total de minerai. Ce sont là les seules méthodes qui puissent convenir pour les minerais tout-venants, non classés, et comportant des morceaux de toutes grosseurs. Quand les périodes des prélèvements sont très rapprochées, il y a les plus grandes probabilités pour que la prise d'essai représente bien le minerai moyen du lot échantillonné.

Un bon appareil de prise d'essai automatique doit donc permettre de multiplier le nombre des prélèvements dans un court espace de temps.

Les chances d'erreurs augmentent si les prélèvements sont trop

espacés ou si chacun d'eux est trop important. Dans ce cas, en effet, il peut arriver qu'un des prélèvements tombe sur une portion de minerai exceptionnellement riche, ou, au contraire, très pauvre, qui vient modifier d'une manière très sensible la teneur de la prise d'essai par rapport à la teneur moyenne réelle du lot examiné.

a. Méthodes par prélèvement continu. — *Prélèvements sur vagonnets.* — Une méthode assez primitive par prélèvement continu est assez souvent appliquée lorsque les minerais passent à la bascule sur de petits vagonnets contenant seulement quelques centaines de kilogrammes. On prélève sur chacun d'eux une pelletée prise au hasard et l'ensemble du minerai ainsi prélevé constitue la prise d'essai. On voit immédiatement dans ce procédé de multiples causes d'inexactitude ; aussi ne peut-il être employé que pour les minerais de peu de valeur, présentant dans leurs parties menues et grosses une assez grande homogénéité.

Appareil « cône à fenêtres ». — Le *cône à fenêtres* donne de bons résultats avec les minerais de grosseur un peu uniforme et ne contenant pas de gros morceaux. Son application à l'échantillonnage exige que tous les minerais viennent passer dans une trémie au-dessous de laquelle cet appareil est disposé.

Il est formé d'un cône en tôle ou mieux en acier fondu, dans lequel on a ménagé un certain nombre d'évidements en forme de secteurs, régulièrement distribués sur la circonférence. Le minerai, rassemblé dans une trémie, tombe sur le sommet du cône disposé verticalement au-dessous de la trémie. Une partie passe à travers les secteurs évidés et forme la prise d'essai. Si le rapport du vide au plein est de un quart, le poids de la prise d'essai est le quart du poids total du minerai. Un second cône disposé sous le premier peut d'ailleurs effectuer une nouvelle réduction sur cette prise d'essai dont le poids n'est plus alors, après le passage sur ce second cône, que 1/16 du poids total.

b. Méthodes par prélèvemems a intervalles réguliers. — *Minerais en tas.* — On a souvent, dans la pratique, à déterminer la teneur moyenne d'un tas de minerai. Un échantillonnage très précis exige

le déplacement du tas, mais s'il s'agit seulement d'avoir la composition approximative, on peut se contenter d'une prise d'essai faite sur le tas d'une manière méthodique.

Avec des minerais menus un peu argileux tels que certaines hématites pulvérulentes, les minerais de nickel de Nouvelle-Calédonie, on répartit régulièrement sur toute la surface du tas plus ou moins irrégulier une série de trous de sonde verticaux allant jusqu'au sol et l'ensemble du minerai extrait de ces trous forme la prise d'essai.

Si le minerai est en morceaux, il est d'abord nécessaire de donner au tas une forme géométrique, celle d'un tas de pierres par exemple. Normalement à la longueur, on pratique alors régulièrement des tranchées équidistantes, coupant complètement le tas, et le minerai qui en est retiré constitue la prise d'essai.

Minerais en sacs. — L'échantillonnage de minerais en sacs peut se faire d'une manière extrêmement simple et rapide. Au moment de la pesée et du comptage des sacs, on prélève un sac par 25 sacs par exemple; ou bien sur chaque lot de 50 sacs, deux sacs sont choisis, l'un par le représentant du vendeur, l'autre par le représentant de l'acheteur. La prise d'essai est formée par tous les sacs mis de côté.

La même méthode s'applique aux minerais en vrac, chargés sur vagonnets de 400 à 500 kilogrammes. On constitue la prise d'essai en mettant de côté un vagonnet sur 20 ou 25 vagonnets passant à la bascule.

Échantillonneur de Brunton. — On a aussi imaginé des appareils d'échantillonnage qui font les prélèvements automatiquement sans que vendeur ou acheteur aient à intervenir. Tout le minerai à échantillonner passe par une trémie au-dessous de laquelle se trouve l'appareil de prise d'essai. Le plus simple et le plus en usage est l'*échantillonneur de Brunton.*

Cet appareil se compose d'un tube vertical A, bifurquant en un point H en deux tubes verticaux B et C (fig. 1). Une planchette mobile D articulée au point H peut prendre à volonté deux positions symétriques D′ et D″. Dans la position D′, elle ferme l'entrée du tube C; dans la position D″ elle ferme au contraire le tube B.

Le minerai à échantillonner, contenu dans une trémie supérieure,

s'écoule par le tube A, et suivant que la planchette mobile D est en D′ ou en D″, il passe dans le tube B ou dans le tube C. En manœuvrant la planchette à des intervalles réguliers, on divise le minerai en deux lots dont l'un constitue la prise d'essai. Ces manœuvres s'effectuent par exemple périodiquement toutes les dix secondes, et, chaque fois, la planchette dont la position normale est D′, reste deux

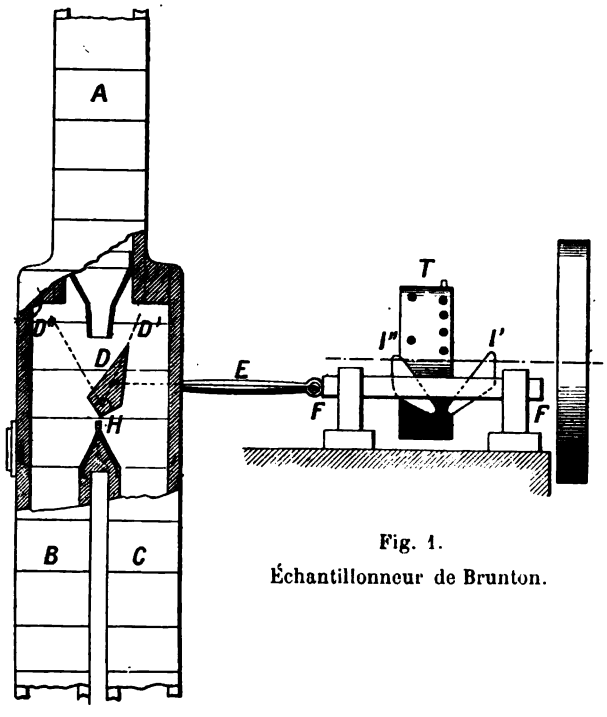

Fig. 1.
Échantillonneur de Brunton.

secondes dans la position D″. Les 4/5 du minerai passent ainsi par le tube B, le dernier cinquième, envoyé dans le tube C, constitue la prise d'essai.

L'échantillonneur Brunton est surtout caractérisé par la manière simple dont s'effectue le mouvement de la planchette à des intervalles de temps réglables à volonté. Ce mouvement est commandé par une bielle E, reliée à une tige horizontale F qui coulisse dans des glissières, et qui porte deux petits plans inclinés de sens inverse I′, I″. Un tambour T tourne devant les plans inclinés, et des chevilles qu'il porte sur son pourtour viennent agir sur l'un ou l'autre de ces plans,

poussant la tige à gauche quand elles rencontrent le plan I″, à droite quand elles rencontrent le plan I′. On règle ainsi le mouvement de la planchette en disposant convenablement les chevilles qui font saillie à la surface du tambour.

Les chevilles ne sont pas fixées sur le tambour ; celui-ci porte simplement deux séries de trous destinés à les recevoir, et disposés sur deux circonférences dont la distance est égale à l'amplitude du mouvement de la bielle. Toute cheville enfoncée dans l'un des trous de gauche amène la planchette en D″ ; toute cheville enfoncée dans un des trous de droite la ramène en D′.

L'exactitude est d'autant plus grande que les prélèvements sont plus grands et plus multipliés. Par contre, dans ce cas, la prise d'essai est trop importante et doit repasser de nouveau à l'appareil pour nouvelle réduction.

Échantillonneur Bridgman. — L'échantillonneur de Bridgman remédie à cet inconvénient en effectuant automatiquement de nouvelles divisions sur le premier prélèvement indiqué. Le poids de la prise d'essai obtenue est de 1 tonne seulement pour 128 tonnes passées à l'appareil.

Par suite même de cette grande réduction faite en une seule opération, l'échantillonneur ne peut s'appliquer à des minerais tout-venants et de toutes grosseurs. Il ne convient que pour des schlichs ou des sortes de minerai dont la grosseur ne dépasse pas 25 à 30 millimètres.

L'appareil se compose de trois plateaux circulaires horizontaux superposés, montés sur des axes concentriques, et pouvant tourner avec des vitesses différentes (fig. 2). Le minerai, contenu dans une trémie au-dessus de l'appareil, est distribué par un tube A sur le plateau supérieur. Le passage dans l'appareil le divise en trois parties dont deux constituent la prise d'essai avec son duplicata. Des entonnoirs cylindriques placés sous le dernier plateau reçoivent les diverses parties du minerai et les envoient dans des récipients spéciaux.

Le plateau supérieur B a la forme d'un anneau divisé en huit compartiments munis chacun d'un tube de décharge sur le plateau placé au-dessous. Un compartiment correspond à la prise d'essai, un autre

au duplicata. Le plateau tourne à la vitesse de 5 tours par minute, et chaque compartiment vient passer successivement sous le tube A d'arrivée du minerai. La partie ainsi prélevée pour la prise d'essai correspond à 1/8 de la quantité totale du minerai ; elle s'échappe par

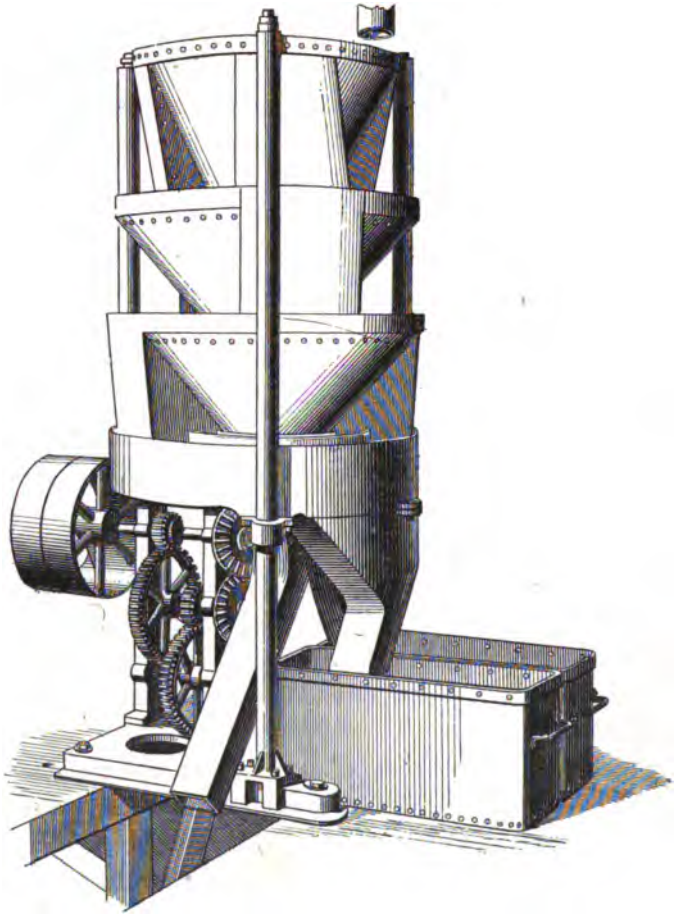

Fig. 2. — Échantillonneur de Bridgman.

le tube de décharge B_1. Le tube B_2 correspond au duplicata (fig. 3 et 4).

Le plateau C a la forme d'un entonnoir interrompu suivant deux secteurs opposés par le sommet dont l'angle est de $\frac{2\pi}{8}$. Les secteurs sont eux-mêmes divisés en compartiments annulaires C_1 C_2 par des cloisons verticales. Le plateau tourne avec une vitesse de 15 tours

à la minute, en sens inverse du plateau B. Pendant la rotation le secteur C_1 passe sous le tube B_1, le secteur C_2 sous le tube B_2, et la partie centrale reçoit les minerais exclus de la prise d'essai.

La vitesse relative du plateau C par rapport au plateau B est de 20 tours par minute. Dans une minute, le compartiment B_1 reçoit

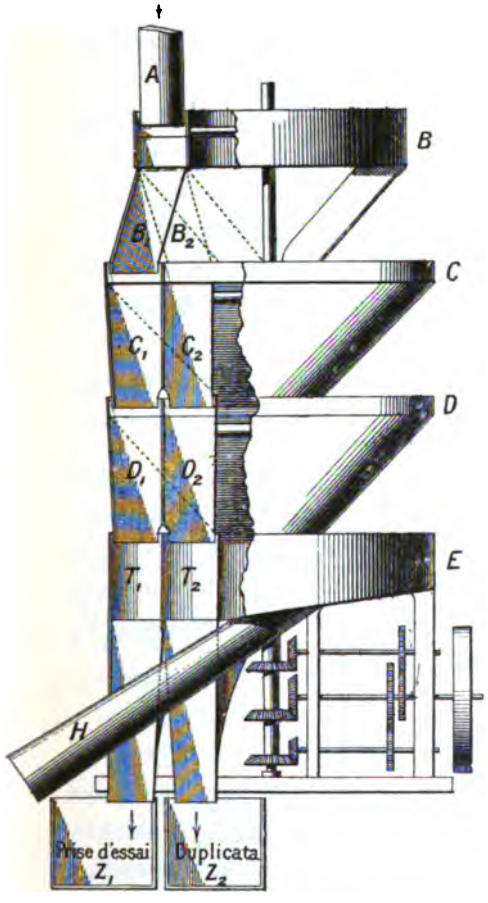

Fig. 3. — Échantillonneur de Bridgman, coupe partielle et élévation.

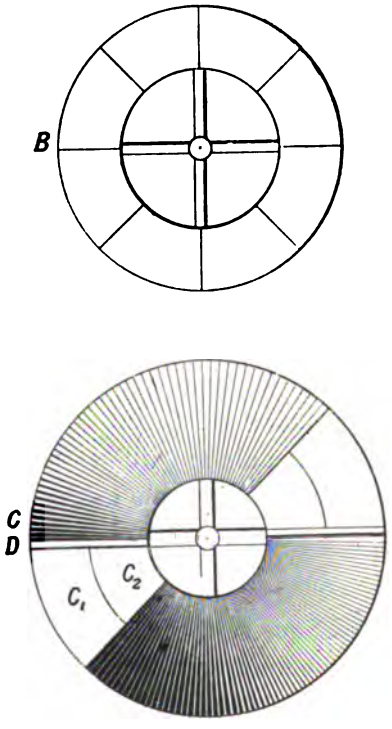

Fig. 4. — Échantillonneur de Bridgman, vue en dessus des entonnoirs B, C et D.

du minerai pendant $\frac{1}{5 \times 8} = \frac{1}{40}$ de minute à raison de 5 fois par minute. Dans $\frac{1}{40}$ de minute le plateau C fait un demi-tour, et par suite l'un des secteurs C_1 passe sous le tube$_1$ et reçoit une quantité de minerai égale à 1/4 de celle reçue par B_1. Chaque petit lot de minerai qui tombe ainsi dans le compartiment B_1 se trouve lui-

même divisé en deux parties par le plateau C. La partie qui tombe sur le secteur C_1, égale à 1/4 du minerai reçu en B_1, traverse le plateau et vient tomber sur le plateau D ; la partie qui tombe sur la région pleine de l'entonnoir, trois fois plus considérable, est envoyée au centre de l'appareil et ne participe plus à la prise d'essai. L'échantillon duplicata subit d'ailleurs le même partage en C_2.

Le minerai de prise d'essai qui traverse le plateau C pour arriver sur le plateau D, représente donc ainsi $\frac{1}{8} \times \frac{1}{4} = \frac{1}{32}$ du minerai total. Le plateau D, identique au plateau C, et dont la vitesse relative par rapport à celui-ci est de 60 tours par minute, fait subir à la prise d'essai précédemment réduite une nouvelle réduction des 3/4 et, finalement, le minerai qui tombe en D_1 est la 128e partie du minerai total échantillonné.

L'ensemble du minerai se trouve divisé en trois parties : l'une qui traverse D_1 égale à $\frac{1}{128}$ du minerai total constitue la prise d'essai proprement dite ; une seconde, de poids égal, traverse D_2 et sert de duplicata ; le reste, rejeté par les entonnoirs au centre de l'appareil, est reçu par une trémie montée sur un plateau fixe E et s'en va par le tube H. Quant à la prise d'essai, elle est reçue dans une trémie annulaire qui l'évacue par un tuyau T, dans un récipient Z_1. De même le duplicata est reçu dans un second récipient Z_2.

2° Réduction de la prise d'essai

Quel que soit le mode d'échantillonnage appliqué, la prise d'essai obtenue n'est tout à fait exacte que si les minerais ont été préalablement broyés suffisamment fins. Dans ce cas, si l'on a à sa disposition un échantillonneur Bridgman, on fait subir à la prise d'essai une nouvelle réduction à $\frac{1}{128}$, simplement en la repassant dans l'appareil. Pour un lot de 100 tonnes, la première prise d'essai qui pèse environ 0,780 t. est réduite à 6 kilogrammes par le second passage.

Quand il s'agit de minerais moins fins, ou bien si l'on n'a pas d'échantillonneur, on procède à la réduction de l'échantillon prélevé par le *casier à cloisons parallèles* ou par la *méthode des quartiers.*

Casier à cloisons parallèles. — Le *casier à cloisons parallèles* se compose d'une boîte rectangulaire en tôle, de 0,10 m. à 0,20 m. de

profondeur, divisée par exemple en six compartiments égaux par des cloisons parallèles. Les compartiments pairs sont seuls munis d'un fond.

Le casier reposant sur le sol, on le remplit bien exactement avec du minerai de la prise d'essai. On arrase avec une règle et on soulève le casier qui retient la moitié du minerai, tandis que l'autre moitié reste sur le sol.

On met chaque moitié ainsi obtenue dans une caisse spéciale, et l'on fait successivement subir à tout l'échantillon une division semblable. Une seule partie est conservée ; on la repasse par le casier pour nouvelle réduction à 1/2, et cela jusqu'à ce que la prise d'essai ne représente plus que quelques kilogrammes.

Méthode des quartiers. — La *méthode des quartiers* est plus générale ; elle s'applique aux minerais tout-venants de diverses grosseurs, et elle donne des résultats au moins aussi précis que le casier à cloisons parallèles. Son application exige une plate-forme bien plane, soit en ciment, soit en plaques de fonte. Quand la plate-forme est en ciment il est commode d'y enchâsser quatre plaques de fonte, dont la face supérieure est exactement sur le niveau de la plate-forme et qui laissent entre elles un espace suffisant pour qu'on puisse y inscrire un cercle de 2 à 3 mètres de diamètre.

Tout à côté de la plate-forme, on peut disposer un concasseur à mâchoires et une paire de cylindres broyeurs pour les broyages successifs à faire subir à la prise d'essai. Souvent on se contente de casser les morceaux au marteau à main sur les plaques de fonte enchâssées dans le ciment. L'opération exige deux hommes ; avec quatre hommes, elle est plus précise et beaucoup plus rapide.

Les sacs dans lesquels la prise d'essai a été rassemblée sont vidés l'un après l'autre exactement au centre de la plate-forme. On obtient ainsi un tas en forme de cône, sur le sommet duquel on continue à verser les sacs, en ayant soin de tourner autour du tas. Toutes les opérations qui suivent doivent d'ailleurs être conduites aussi symétriquement que possible autour de l'axe du tas. Le minerai, en se répandant, subit en effet une sorte de classement par grosseurs, qui a pour effet de rassembler les morceaux les plus gros à la base. Ceux-ci sont retirés à mesure qu'on les aperçoit, on les

casse au marteau ou au concasseur, et les morceaux plus petits qui en résultent sont soigneusement répartis sur le sommet du tas.

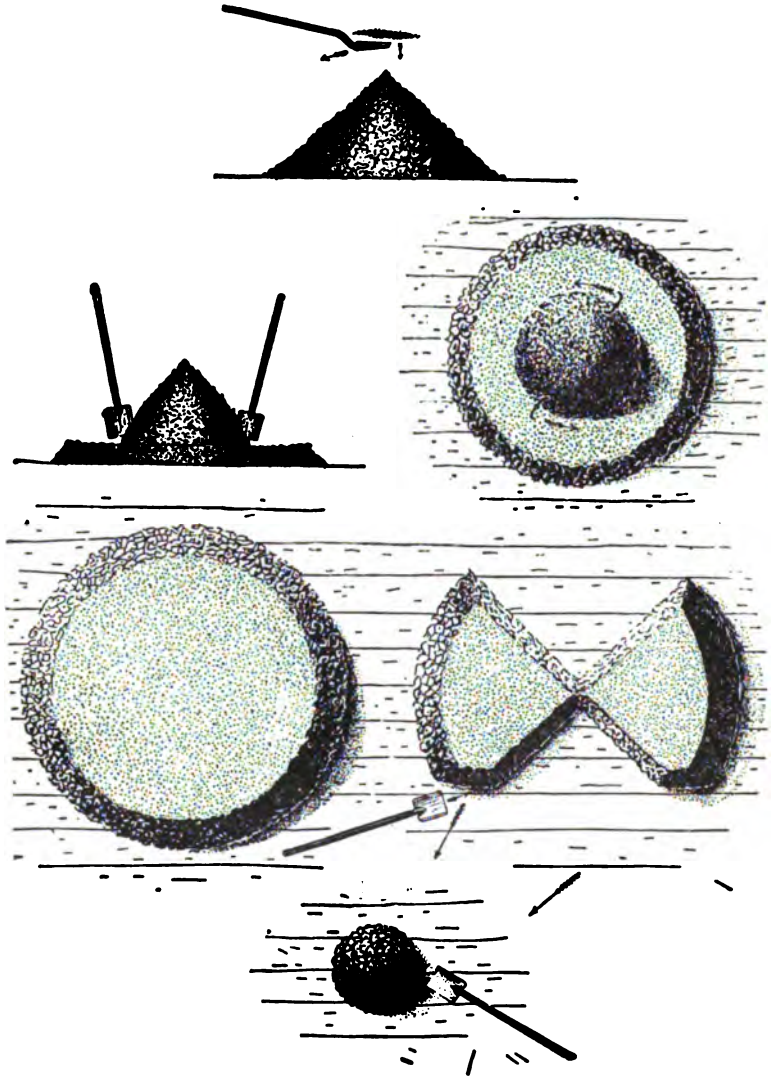

Fig. 5. — Méthode des quartiers.

Suivant l'importance de la prise d'essai, on a un tas plus ou moins gros qui doit être bien régulier et bien rond (fig. 5).

La partie supérieure du cône ainsi obtenu est répartie uniformé-

ment sur la partie inférieure jusqu'à ce que le tas ait pris la forme d'un tronc de cône de 0,30 m. à 0,60 m. de hauteur. On trace deux diamètres rectangulaires à la surface, et quatre hommes, un à chaque extrémité des diamètres, font, à l'aide de pelles, deux tranchées rectangulaires dans le tas qui se trouve ainsi divisé en quatre quartiers. Dans l'ouverture des tranchées, chaque homme dépose successivement une pelletée sur le quartier à sa droite, puis une pelletée sur le quartier à sa gauche. On peut penser que dans ces conditions les compositions des quartiers ne présentent que de faibles différences.

La division en quartiers peut être faite plus rapidement à l'aide d'une croix formée de tôles placées verticalement. En enfonçant cette croix dans le minerai, on le divise en quatre parts, dont deux sont éliminées et deux conservées.

Si ce sont des hommes de l'acheteur qui travaillent à la réduction de la prise d'essai, le vendeur désigne deux quartiers opposés par le sommet pour servir de prises d'essai. Les deux autres quartiers sont réunis en sacs et écartés de la plate-forme.

Sur les quartiers restants on retire encore à la main les plus gros morceaux et on les concasse pour les réunir ensuite au nouveau tas de prise d'essai. Celui-ci s'édifie à l'aide de deux hommes, symétriquement disposés, un par quartier, qui prennent successivement une pelletée sur le quartier devant eux pour la verser en un autre point de la plate-forme et reconstituer un nouveau tas, bien conique, ne contenant plus qu'une quantité de minerai moitié moindre que le tas précédent.

On continue ainsi par la même méthode des quartiers jusqu'à ce que la prise d'essai ait été réduite à 4 ou 5 kilogrammes. Après chaque nouvelle réduction, on broie les plus gros morceaux, de telle sorte que, quand il ne reste plus qu'une centaine de kilogrammes, tout le minerai puisse passer au tamis à mailles de 7 à 8 millimètres. Après la réduction suivante, on broie pour passage au tamis à mailles de 5 millimètres, et la prise d'essai réduite à 2 ou 3 kilogrammes doit passer au tamis à mailles de 2 millimètres.

Les dernières réductions se font sur une table de fonte bien rabotée, soit en continuant l'application de la même méthode, soit en se servant d'un petit échantillonneur de laboratoire du type Bridgman.

Cet appareil se compose d'un entonnoir vertical pouvant tourner autour de son axe et portant sur son bord supérieur une couronne de petits compartiments égaux, ouverts à leur partie inférieure, et débouchant alternativement les uns à l'intérieur de l'entonnoir, les autres à l'extérieur (fig. 6). En un point au-dessus de ce distributeur débouche l'ouverture d'une petite trémie où l'on place la prise d'es-

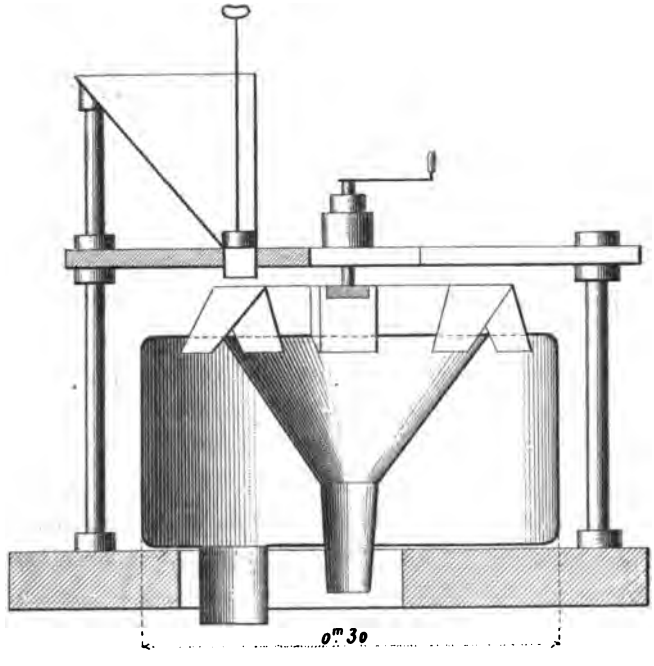

Fig. 6. — Échantillonneur de laboratoire de Bridgmann.

sai à réduire. La division en deux parts égales est très rapide, on la répète jusqu'à n'avoir plus que 1 kilogramme de minerai. Celui-ci doit passer au tamis de 1 millimètre, et il constitue la prise d'essai proprement dite destinée à subir l'analyse chimique.

3° Détermination de l'humidité

Toutes ces manipulations imposées à la prise d'essai ne sauraient se faire sans que celle-ci ne perde un peu de l'humidité contenue dans le minerai. La perte est négligeable tant que la quantité du

minerai reste supérieure à quelques centaines de kilogrammes ; au delà les chiffres obtenus seraient certainement trop faibles.

Aussi, dès que la prise d'essai peut passer au tamis de 8 millimètres environ, on prélève sur le tas quelques centaines de grammes qu'on mélange bien, puis on pèse exactement 25 à 30 grammes du minerai qu'on dessèche à l'étuve à 100° ou à 120° suivant les conventions. La perte de poids, rapportée à 100 grammes de minerai humide, donne l'humidité pour cent.

4° Introduction dans les flacons destinés aux laboratoires

La prise d'essai, préparée comme il a été dit précédemment, est divisée en quatre parties égales, soit par la méthode des quartiers,

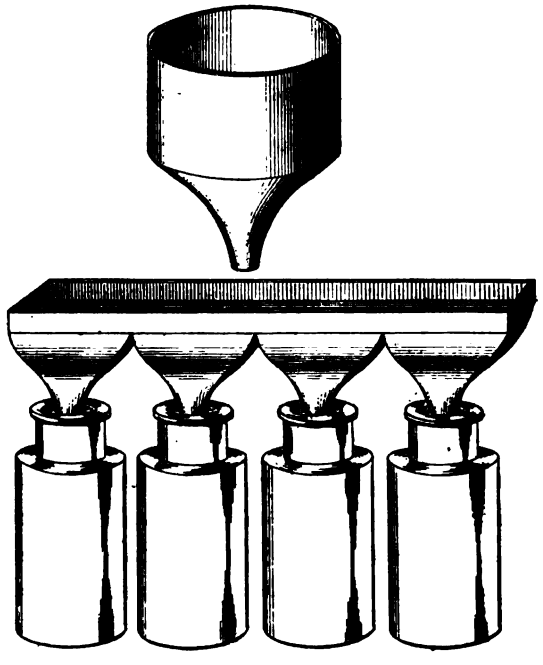

Fig. 7. — Mise en flacons par l'entonnoir mélangeur et l'entonnoir diviseur de Bridgman.

soit à l'aide d'un échantillonneur de laboratoire. Chacune des parts est ensuite introduite dans un flacon, dont le bouchon est scellé par le vendeur et par l'acheteur.

L'acheteur et le vendeur reçoivent chacun un flacon ; un troisième est réservé pour le tiers expert, au cas où les analyses faites par les parties contractantes ne sont pas d'accord.

Une méthode de mise en flacon recommandable est celle appliquée par Bridgmann avec un entonnoir mélangeur et un entonnoir diviseur (fig. 7). La prise d'essai, définitivement réduite et bien mélangée, est d'abord rassemblée dans un entonnoir mélangeur, qu'on promène ensuite uniformément au-dessus de quatre entonnoirs réunis à leur partie supérieure et formant le diviseur. Chaque entonnoir correspond à un flacon, et la répartition et le remplissage se font ainsi bien uniformément sans qu'une cause d'erreur puisse intervenir pour différencier le minerai des divers flacons.

III. — **Manutention et mise en stock.**

DÉPOTS ET STOCKS DE MINERAIS

Les usines métallurgiques recevant chaque jour leur approvisionnement de minerai sont relativement peu nombreuses. Souvent les arrivages sont plus ou moins irréguliers, surtout quand les minerais ont à voyager par eau. Le mauvais temps et la gelée sur la mer, les lacs et les canaux, peuvent arrêter pendant longtemps la navigation. Pour cette raison, certaines usines sont obligées de prévoir des approvisionnements correspondant à la consommation de six mois, quelquefois même de huit à dix mois.

Bien d'autres considérations peuvent d'ailleurs entrer en ligne de compte pour influencer le tonnage des stocks à entretenir dans les dépôts. Tel est, par exemple, l'état du marché des minerais à un moment donné, la régularité quelquefois douteuse de la production des mines, la prévision des grèves des mineurs, etc... Pour ces diverses raisons qui seront étudiées plus tard, une usine ne peut se passer d'un *stock régulateur*, plus ou moins important, destiné à alimenter les fourneaux quand les arrivages font défaut ou sont simplement en retard.

Tout projet d'établissement d'usine métallurgique doit donc prévoir, dans l'enceinte même de l'usine, un vaste emplacement destiné au *dépôt des minerais*, et, ce qui est dit ici pour les minerais, est éga-

lement applicable aux combustibles, aux fondants, et à toutes les matières de consommation courante.

A leur entrée dans l'usine, les minerais sont généralement entreposés en stocks, avant d'être repris pour l'alimentation directe des appareils métallurgiques. Il y a lieu par suite de considérer :

a) L'établissement des dépôts ;

b) Les modes d'arrivage des minerais en dépôt ;

c) Leurs manutentions entre le dépôt et les appareils de traitement.

a) Établissement des dépots. — La surface nécessaire pour les dépôts de minerais peut être assez facilement calculée quand on se donne la quantité maxima totale à mettre et à conserver en stock. Suivant les aménagements, la hauteur des tas varie généralement de 4 mètres à 20 mètres, et, une fois la hauteur fixée, on admet que les talus des tas non soutenus par des murettes sont de 1 1/2 sur 1.

Les aménagements des dépôts sont très différents, suivant qu'ils s'appliquent à une grande quantité de minerai d'une seule espèce, ou à des variétés nombreuses présentant chacune un faible tonnage.

Ce dernier cas se rencontre dans la plupart des usines à plomb, à zinc et à cuivre, qui reçoivent leurs minerais de diverses provenances ; il en est de même de certains hauts fourneaux produisant des fontes spéciales. Au contraire, avec les grands hauts fourneaux dont la consommation individuelle atteint 400 à 600 tonnes de minerai par jour, des stocks considérables sont nécessaires, et quelquefois il convient de prévoir des emplacements suffisants pour recevoir 50 000 à 100 000 tonnes de minerai de fer.

Quand on se trouve en présence de nombreuses variétés, différant par leur composition chimique, par leur grosseur, etc., chaque lot de minerai, pesé et échantillonné est mis à part, quelquefois dans des séries de cases séparées les unes des autres par des murs ou par des cloisons en planches. Il faut au moins autant de cases que de lots à recevoir, et les cases sont de différentes grandeurs pour contenir des lots de plus ou moins grand tonnage.

Les usines à plomb et à zinc présentent des exemples de telles installations ; les *usines à fonte de Chasse*, en France, ont ainsi récemment aménagé leurs dépôts, de manière à séparer bien nette-

ment les nombreuses qualités de minerai qu'utilisent les hauts fourneaux pour la production de fontes variées.

Les installations de dépôts des grandes usines à fonte, qui traitent toujours les mêmes qualités de minerais, sont disposées tout autrement. Il n'y a plus aucun classement ; des trains entiers sont déchargés sur de longues aires, sur lesquelles le minerai forme des tas allongés. Quand la place manque, on peut établir de grandes chambres en maçonnerie, non couvertes, qui sont remplies directement par les vagons circulant au-dessus, et qui se vident par une série de galeries disposées sous les chambres. C'est ainsi que sont aménagés les dépôts de minerais de plusieurs usines de la Lorraine, notamment ceux des *usines de Micheville* et ceux des *aciéries de Longwy*.

Aux *usines d'Ougrée*, le parc à minerai desservant 4 hauts fourneaux, a une contenance de 60 000 à 80 000 tonnes. Une partie du stock est dans des chambres ou trémies analogues à celles dont il vient d'être question ; l'autre partie est simplement en tas. Les trémies sont au nombre de 19 ; le volume de chacune d'elles est de 90 mètres cubes. Le volume total est d'environ 1700 mètres cubes, ce qui correspond à plus de 3 000 tonnes de minerai de fer. Elles sont séparées par des murs portant les longrines sur lesquelles repose la voie ferrée qui sert à l'amenée des minerais. Leur hauteur est de 7 mètres. Elles sont munies en bas d'un plancher métallique incliné à 47° ; les angles morts sont fermés par des plaques de fonte qui dirigent le minerai vers le bec de la trémie.

Les *usines de Marioupol*, en Russie, pour l'alimentation de 4 hauts fourneaux, possèdent un dépôt de minerai de 338 mètres de longueur. Il est disposé pour recevoir trois tas parallèles de 6 mètres de hauteur correspondant chacun à environ 60 000 tonnes. Le dépôt peut ainsi contenir près de 200 000 tonnes de minerai.

Aux États-Unis, le dépôt de minerai le plus important existe à l'*usine de Duquesne*, près de Pittsburg. Sa capacité est de 600 000 tonnes. L'importance d'un pareil stock s'explique tout naturellement, la rivière Monongahea par laquelle arrivent les minerais étant prise par les glaces pendant cinq mois de l'année.

Là, les minerais sont entassés dans une grande excavation de 330 mètres de long, 69 mètres de large et 7,92 m. de profondeur,

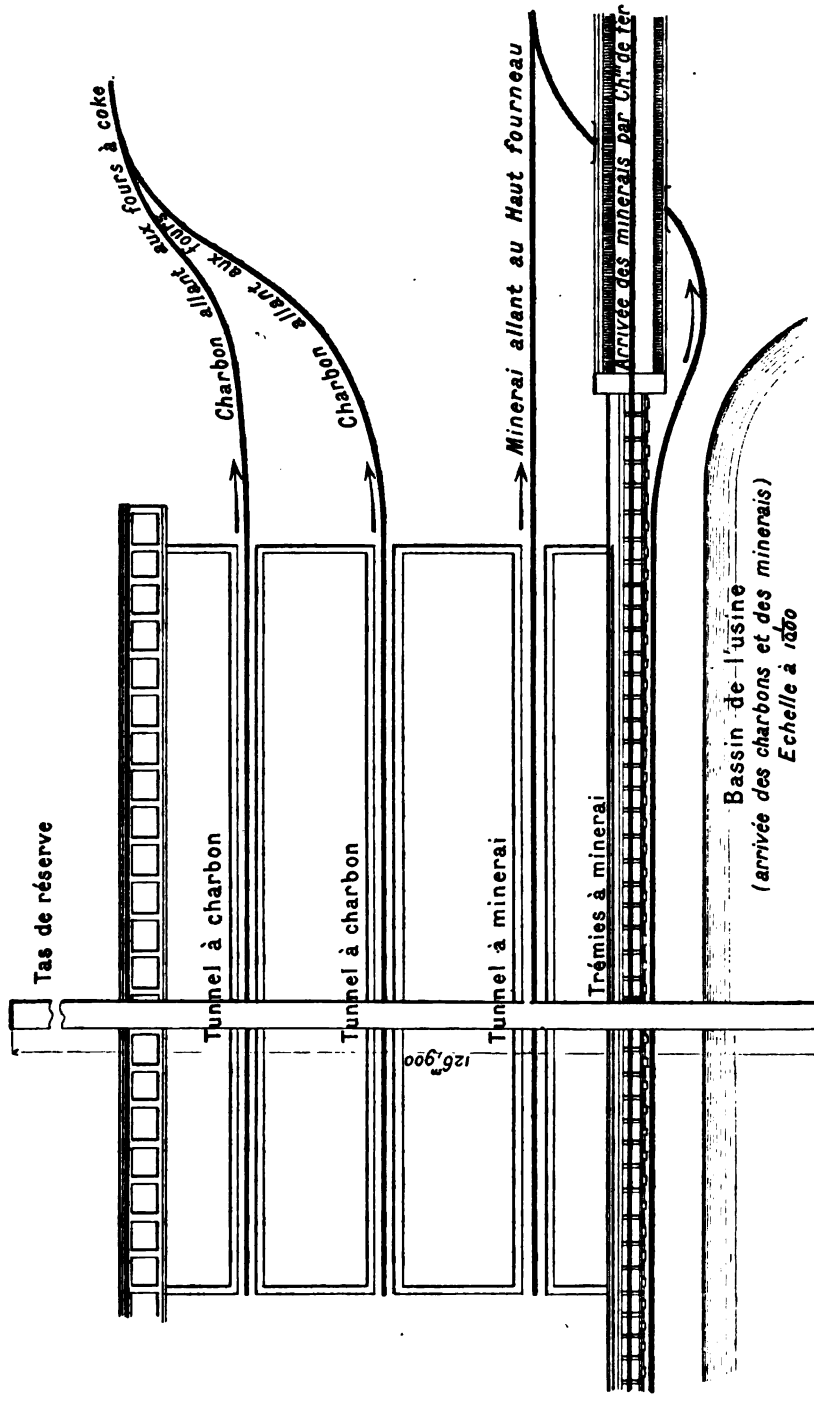

Fig. 8. — Plan des dépôts de minerai et de charbon aux usines de Cette.

D'un côté sont les voies d'arrivée des matières premières, de l'autre deux lignes de trémies reçoivent la castine, le coke et les minerais spéciaux.

Les *usines de Cette* récemment construites par le Creusot, et devant bientôt comprendre deux hauts fourneaux, reçoivent par mer les minerais d'Espagne, d'Algérie et d'Italie. Le dépôt normal des minerais a une surface d'environ 1 900 mètres carrés ; sa longueur est de 95 mètres, sa largeur de 20 mètres (fig. 8). La hauteur du tas atteint 10 mètres et dans ces conditions le tonnage du stock est d'environ 30 000 tonnes. Parallèlement au tas de minerai, s'étend le dépôt de charbon également de 95 mètres de long sur 38 mètres de large. Sur une hauteur de 10 mètres, le stock atteint environ 25 000 tonnes de charbon. Enfin un parc de réserve de 95 mètres de long sur 26 mètres de large, est utilisé soit pour minerai, soit pour charbon. Sa surface est de 2 500 mètres carrés et, sur une hauteur de 13 mètres, il contient environ 20 000 tonnes de charbon. La surface totale des parcs à minerai et à charbon est de 7 000 mètres carrés.

b) Arrivage des minerais. — L'alimentation en minerai se fait par différents modes d'arrivage. On ne voit plus guère que dans des usines peu importantes des charrettes allant au tas sur lequel elles déchargent leur contenu. Maintenant, les minerais arrivent soit par vagons, soit par transporteurs aériens, soit par bateaux.

Le déchargement facile et rapide des vagons exige des *estacades* plus ou moins élevées, sur lesquelles les trains entiers ou seulement des vagons isolés ont accès par une voie en pente, ou par un monte-charge. Ces estacades sont formées de longrines en bois ou en fer, reposant sur des chevalets en fer ou en bois, ou encore sur des piliers en maçonnerie. Quelquefois elles consistent en une série de voûtes parallèles formant une sorte de viaduc. Les longrines reçoivent directement les traverses des rails.

Ces estacades, de 6 à 12 mètres de hauteur, vont d'un bout à l'autre du parc à minerais, soit sur une seule rangée, soit sur plusieurs rangées parallèles. Leur distance horizontale est supérieure de 3 à 4 mètres à la hauteur, quand la reprise des minerais se fait par vagonnets chargés à la pelle et circulant sur des voies qui permet-

tent de les charger directement aux tas. Elles sont beaucoup plus rapprochées quand cette reprise a lieu par galeries souterraines.

Dans certaines usines dont le sol est en pente, on profite quelquefois de cette disposition pour établir un quai de hauteur comparable à celle des estacades. Le dépôt est au pied du mur du quai sur lequel arrivent et stationnent les trains chargés jusqu'à leur entier déchargement. C'est ainsi que sont établis la plupart des dépôts de mine-

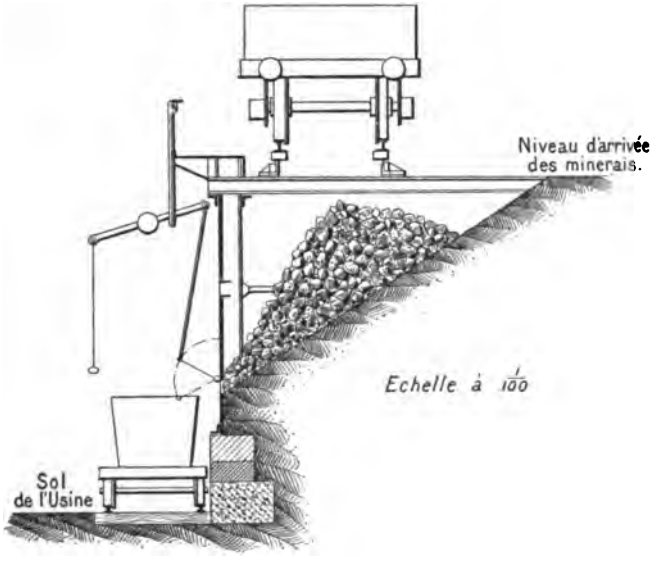

Fig. 9. — Trémie à minerai des usines de Cette.

rais des usines à plomb, à cuivre, à argent, à or, etc., généralement situées dans des pays accidentés. On trouve aussi pareilles dispositions aux grandes usines à fer de Pompey, près Nancy, et de Differdange (Luxembourg).

Au lieu de vider directement au pied du quai, ce qui oblige à une reprise à la pelle, on peut disposer des trémies entre la voie d'arrivée et la voie d'enlèvement des minerais. C'est ce qui a été fait aux forges de Cette d'un bout à l'autre du dépôt. Les minerais des Pyrénées, arrivant par chemin de fer, sont reçus dans ces trémies qui permettent ensuite le chargement automatique des minerais dans les vagonnets allant au haut fourneau (fig. 9).

Quand les usines sont au voisinage des mines, les petits vagonnets

qui desservent les chantiers d'abatage ou les ateliers de préparation des minerais viennent directement sur l'aire de dépôt. On se sert alors de vagonnets culbuteurs qui se vident automatiquement en n'importe quel point des estacades.

Le plus souvent les minerais arrivent par vagons de chemin de fer, formés en trains qu'une locomotive remorque directement sur les estacades. Avec le matériel ordinaire des chemins de fer, le minerai chargé sur des vagons plats à bords à charnières ne peut être déchargé qu'à la main ou à la pelle. Certaines usines possèdent cependant des appareils à bascule qui, tout en maintenant le vagon à décharger, l'inclinent en avant, jusqu'à ce que le contenu glisse et tombe à l'extérieur.

En vue de réduire les frais de manutention à l'arrivée et en même temps les frais de transport, les grandes usines américaines ont adopté un matériel spécial de *vagons-trémies en fer* qui se vident automatiquement par le fond ou par les côtés. Malgré la complication occasionnée par la trémie, le poids utile transporté est de 45 tonnes, contre un poids mort de 15 tonnes seulement.

C'est avec ce matériel qu'arrivent à Pittsburg les minerais des mines voisines du lac Supérieur et du lac Michigan après avoir été débarqués dans un port du lac Erié. Des mines au lac Supérieur, les minerais ont déjà à parcourir en moyenne une centaine de kilomètres par voie ferrée; le chemin suivi par les bateaux varie de 800 à 1 500 kilomètres; enfin, du port de débarquement à Pittsburg, la distance à franchir par voie ferrée est d'environ 600 kilomètres. Le faible poids mort des vagons-trémies affectés à ce transport permet de réduire le prix de revient de la tonne kilométrique à moins de 0,008 fr. (1/6 penny par tonne et par mille).

Les *transporteurs aériens* rendent les plus grands services à certaines usines pour leur alimentation en minerai et en charbon. On les trouve dans tous les pays; tantôt leur longueur n'est que de quelques centaines de mètres, tantôt elle atteint un grand nombre de kilomètres. Les *usines de Vajda-Hunyad* en Hongrie reçoivent tous leurs approvisionnements par câbles aériens dont la longueur totale atteint 60 kilomètres. Il est facile d'amener les vagonnets en un point quelconque du parc à minerais, où ils se déchargent automatiquement au-dessus de trémies ou au-dessus d'un tas. La charge d'un vagonnet

est comprise entre 350 et 500 kilos, et la capacité d'un transporteur atteint facilement 500 tonnes par poste de douze heures.

Les frais de transport par voies ferrées sont généralement beaucoup plus élevés que ceux de l'exemple précédent. Aussi pour recevoir leurs approvisionnements avec moins de frais, la plupart des usines qui n'ont pas de mines de fer dans leur voisinage, sont installées à proximité d'un canal ou au bord de la mer. C'est ainsi que de nombreux hauts fourneaux ont été établis en France, soit sur la Méditerranée (Saint-Louis, Cette), soit sur les côtes de l'Atlantique ou de la mer du Nord (Le Boucau, à Bayonne, Pauillac, Trignac, Isbergues). Les minerais et les combustibles leur arrivent par navires qui abordent à quai, soit dans l'usine même (Cette, Le Boucau), soit dans un port voisin. Dans le premier cas, les minerais peuvent être directement mis à terre en stock sans aucune reprise, dans le second ils sont chargés sur vagons qui les emmènent à l'usine.

Quand les matières premières arrivent par canaux, un port spécial de déchargement est établi dans l'usine. Il est desservi généralement par un certain nombre de grues à vapeur ou électriques, à volée tournante, installées sur le quai, qui déposent les minerais soit dans des trémies, soit simplement en tas. Ces appareils sont suffisants pour les bateaux de rivière portant quelques centaines de tonnes. Avec un seul appareil de déchargement et, dans le bateau, trois bennes avec chacune deux hommes au remplissage, on peut mettre à terre 200 à 300 tonnes par dix heures.

Ce procédé serait insuffisant avec des bateaux de quelques milliers de tonnes destinés au transport sur la mer ou sur des lacs. On substitue alors aux grues à volée, des appareils élévateurs et transporteurs à grande vitesse, qui vont prendre le minerai dans la cale et le répartissent en un point quelconque du parc ou dans des trémies. Ces appareils sont généralement montés sur roues et peuvent se déplacer parallèlement au quai; il n'y a donc pas à faire avancer ou reculer le navire pour passer d'un panneau de déchargement à un autre. Les déchargeurs les plus répandus sont ceux des systèmes Hunt, Brown et Temperley. La figure 10 représente un *élévateur Hunt* pour le déchargement et la mise sur parc des minerais.

Le pont roulant des *appareils Brown* présente une inclinaison de 1/12 à 1/8; il porte une voie de 0,30 m. sur laquelle circule un cha-

Fig. 10. — Pont élévateur et transporteur du système Hunt.

riot qui peut automatiquement porter, lever ou descendre les charges contenues dans une benne et les basculer. Sa portée varie de 40 mètres à 74 mètres ; de plus. le pont se prolonge par un bec en encorbellement dont la longueur atteint jusqu'à 32 mètres. Le côté du navire est muni d'un éperon de 10,5 m. de long, qu'on abaisse entre les mâts et qui prolonge la voie du pont jusqu'au-dessus des écoutilles. La longueur totale maxima d'un tel pont atteint 148,50 m.

Les manœuvres sont commandées par un câble d'acier de 15 millimètres. La charge de la benne est de une tonne environ. Elle est enlevée à la vitesse de 90 mètres par minute, et le transport sous le pont s'effectue à la vitesse de 360 mètres par minute. La benne, arrêtée au point voulu par un taquet-déclic, s'abaisse et bascule les minerais sur le tas. La durée totale d'un voyage aller et retour au navire est de 45 secondes. Suivant la rapidité de remplissage des bennes, la quantité mise à terre varie de 400 à 450 tonnes en dix heures.

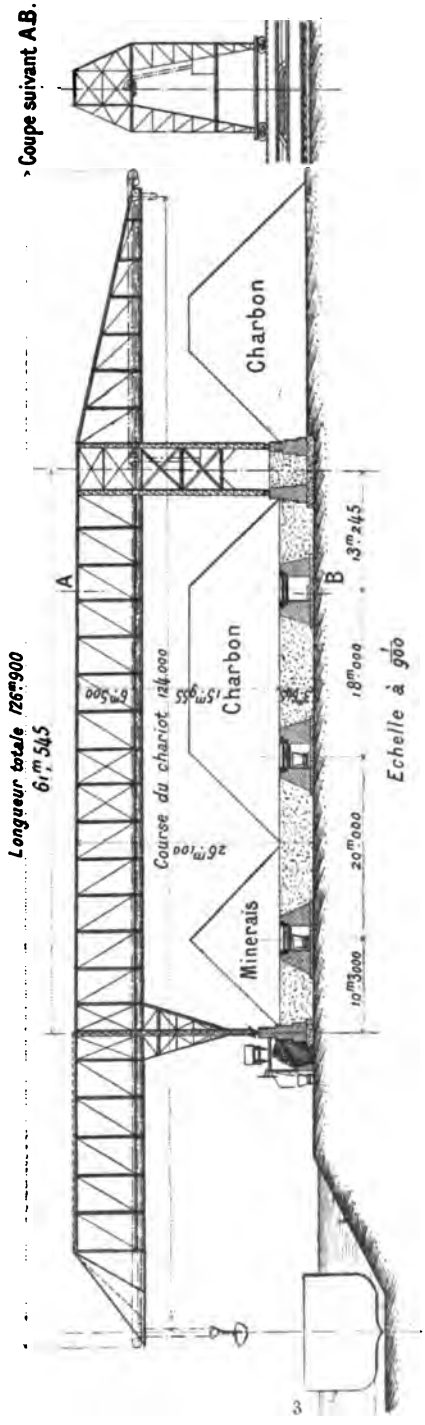

Fig. 11. — Pont élévateur et transporteur des usines de Cette.

Les nouvelles usines de Cette qui reçoivent par mer la plus grande partie des charbons et des minerais, sont munies, pour le déchargement des navires, d'un grand pont élévateur et transporteur qui se meut, parallèlement au quai d'attache, sur une longueur de 95 mètres (fig. 11).

La distance des supports du pont est de 51,54 m., et la longueur totale du pont est de 127 mètres, à 16 mètres au-dessus du parc à minerai. La course du chariot portant la benne est de 124 mètres.

Les installations américaines pour le débarquement des minerais et des charbons embarqués sur les grands lacs sont surtout remarquables par leur puissance et la rapidité du travail. En voici quelques exemples.

La mine *Calumet and Hecla* reçoit par le lac Supérieur tous ses charbons qui sont entreposés dans une grande halle couverte de 495 mètres de long sur 90 mètres de large. Les navires sont déchargés par 4 élévateurs du système Hunt, pouvant se déplacer sur le rivage sur un parcours de 194 mètres. Chaque appareil se raccorde avec l'un des 27 ponts à roulage automatique qui traversent toute la halle. L'espacement de ces ponts fixes est de 7,20 m. d'axe en axe. Chaque déchargeur est porté par 5 paires de roues ; il peut opérer isolément ou se réunir aux autres pour le travail sur un même navire.

Sur le lac Erié, à Cleveland par exemple, le déchargement des navires s'effectue surtout par des appareils Brown à volée tournante ou à volée parallèle.

C'est ainsi que les *Illinois Steel Works*, de Chicago, ont installé un appareil à volée parallèle pour décharger des navires les minerais qu'un pont transporteur peut déposer jusqu'à 85 mètres du rivage. La capacité atteint 600 tonnes de minerai en dix heures avec un personnel de 8 hommes.

Les transporteurs électriques des *usines de Duquesne* ressemblent aux précédents. Leur portée est de 70 mètres ; ils sont prolongés par une volée de 10 mètres au-dessus de plusieurs voies pour le chargement des vagons. La capacité de l'appareil est de 1 500 à 2 000 tonnes par dix heures.

A citer encore une installation de débarquement rapide sur le lac Erié. Les navires chargés, munis de 12 écoutilles, abordent un quai où fonctionnent 12 ponts transbordeurs. Chacun de ceux-ci est effecté

à une écoutille spéciale, où 8 hommes remplissent les bennes. La contenance d'une benne est de 0,750 t. et l'installation permet de débarquer 750 tonnes à l'heure. Le tonnage débarqué est de 8 tonnes par homme et par heure, et les frais de débarquement et de mise en stock s'élèvent seulement de 0,025 fr. à 0,05 fr. par tonne.

c) Manutention entre le dépôt et les appareils de traitement. — Les minerais sur parcs subissent une dernière manutention qui a pour effet de les amener régulièrement jusqu'aux appareils de traitement.

Dans un grand nombre d'anciennes usines, tous les transports intérieurs se font par charrettes. Celles-ci prennent entre autres les minerais au stock et les répartissent partout où il en est besoin. C'est un moyen un peu primitif qui tend à disparaître.

Le plus souvent, la reprise s'effectue à l'aide de vagonnets qui amènent les minerais jusqu'au gueulard des hauts fourneaux à fonte, ou jusqu'aux appareils de broyage, s'il s'agit d'un traitement par voie humide. Quelquefois on utilise à cet effet un petit transporteur aérien sur câbles, qui donne une solution commode et pratique pour l'amenée de la chaux aux convertisseurs basiques par exemple.

Quel que soit le mode de transport appliqué, les vagonnets ou les bennes doivent être préalablement chargés au stock de minerai. Dans la plupart des usines autres que celles à fer, le chargement se fait presque toujours à la pelle; on retrouve encore ce mode de chargement dans quelques hauts fourneaux d'installation assez récente. Les voies des vagonnets pénètrent partout sur le parc, de telle sorte que le chargement puisse se faire d'un seul jet de pelle. On facilite le pelletage en revêtant le sol des dépôts de plaques de fonte.

Au lieu d'effectuer le remplissage à l'aide d'hommes, on utilise quelquefois des pelleteuses mécaniques électriques ou à vapeur. Une grande pelle portée par une grue à volée tournante s'enfonce mécaniquement dans le tas où elle se remplit; elle vient ensuite se vider dans le vagonnet qui se trouve plein avec une ou deux pelletées.

Dans les nouvelles usines où la quantité de minerai à manœuvrer est considérable, on adopte souvent le système des galeries souterraines ménagées sous les parcs. Des trappes, correspondant à des trous régulièrement espacés sur le sol des dépôts, s'ouvrent dans les galeries, et il suffit de manœuvrer un levier pour remplir le vagonnet

préalablement amené sous la trappe. Il n'y a pas besoin là de chargeurs spéciaux, le rouleur du vagonnet effectue seul la manœuvre. Telle est la disposition qui a été adoptée à l'usine de Cette (fig. 12).

Un système analogue est appliqué à la reprise du minerai dans les grandes chambres en maçonnerie qui existent dans certaines usines de la Lorraine et du Luxembourg. Des galeries ménagées sous le sol des chambres permettent d'en évacuer facilement les minerais par vagonnets.

Les mêmes dispositions sont applicables au remplissage des bennes

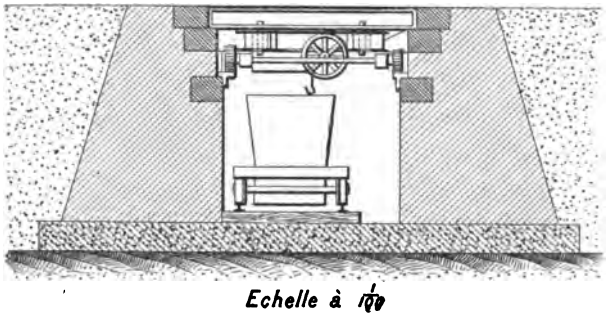

Fig. 12. — Tunnel de reprise dans les dépôts en tas des forges de Cette.

des transporteurs aériens. Les bennes circulent sur un rail disposé au plafond des galeries.

Les appareils utilisés dans le déchargement des navires, et remplissant à la fois l'office d'élévateurs et de transporteurs, peuvent également servir à la manutention des minerais. Les bennes sont alors d'un système spécial. Ouvertes par le bas quand on les descend sur le tas, elles pénètrent dans le minerai, et se referment au moment de l'enlevage emportant avec elles leur charge de minerai.

Certaines usines possèdent d'ailleurs des ponts tournants ou roulants spéciaux pour la manutention des minerais en stocks et leur chargement sur vagonnets. On peut citer entre autres les usines d'Ougrée et les usines de Duquesne, près Pittsburg.

Il a été dit précédemment que le parc à minerai de l'*usine de Duquesne*, d'une capacité de 600 000 tonnes, consistait en une grande excavation de 330 mètres de long sur 69 mètres de large. Ce parc est desservi par trois grands ponts roulants électriques de 71 mètres

de portée, reposant sur des chevalets montés sur roues de chaque côté de l'excavation. La hauteur du pont au-dessus du sol est d'environ 18 mètres.

Sur l'un des côtés de l'excavation, sous la flèche qui prolonge les ponts roulants en dehors des appuis, sont disposés un certain nombre de trémies destinées, les unes à contenir les minerais spéciaux, le coke, la castine, les autres à charger le minerai dans les bennes des hauts fourneaux.

L'enlèvement des minerais se fait par un excavateur suspendu au pont roulant. Sa capacité est de 5 tonnes, et il se vide directement dans les trémies de chargement. Celles-ci ont un fond incliné à 30° dans le sens des portes ; on peut y envoyer de l'air chaud par un branchement greffé sur la conduite de vent chaud des hauts fourneaux. Cette disposition permet de détruire les accrochages des minerais sur le fond des trémies, accrochages produits par la congélation de la pluie ou de l'eau contenue dans les minerais.

Les contenances des trémies sont, suivant les matières :

Minerai	9500 tonnes.
Coke	3600 —
Castine	2200 —

L'installation des dépôts de l'*usine d'Ougrée*, bien que ne comportant qu'un stock de 80000 tonnes de minerai présente également des dispositions intéressantes.

Le service du parc est fait par un grand pont tournant américain du système Brown, de 108 mètres de longueur totale et de 17 mètres de hauteur. Celui-ci est supporté par 4 montants reposant sur une charpente métallique portée par 4 trucs, dont deux moteurs, mobiles sur une voie de 17 mètres de diamètre. Les montants sont tubulaires; toutes les articulations sont à charnières. Les trucs moteurs sont mis en mouvement par un engrenage conique relié au moteur fixe par un arbre à joint universel.

Les extrémités du pont desservent deux groupes de trémies disposées sur un cercle de 108 mètres de diamètre. L'un des groupes comprend 11 trémies dites de consommation, qui sont directement remplies quand les arrivages se font normalement. Le second groupe est constitué par 8 trémies, dites *de déchargement*, qui sont utilisées

quand les trémies *de consommation* sont déjà pleines. Entre les extrémités des deux groupes un grand emplacement, sur la même circonférence, peut être occupé par un tas formant stock de réserve (fig. 13).

Les trémies sont remplies par le minerai apporté sur vagons à voie normale. Une voie circulaire repose sur les murs en maçonnerie

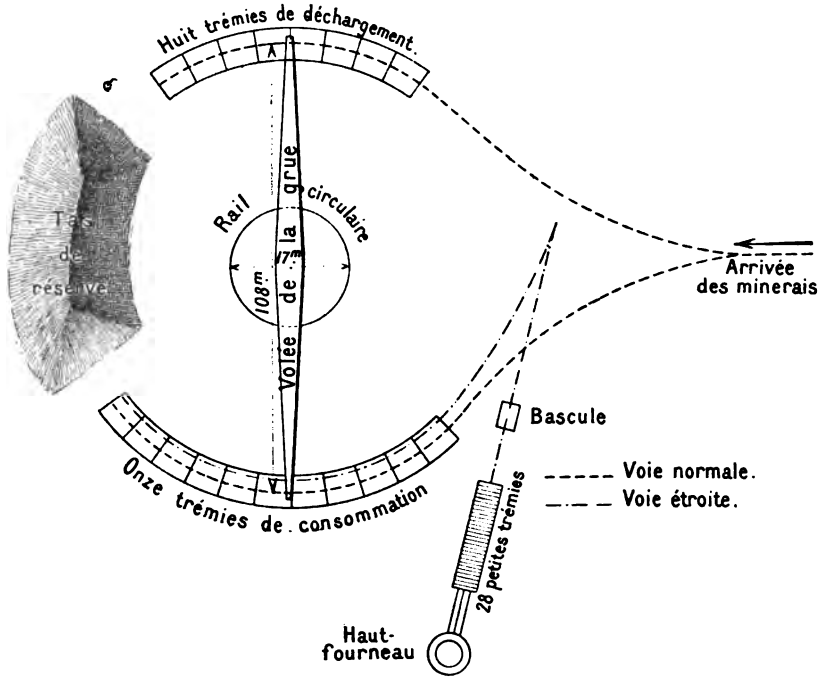

Fig. 13. — Plan du dépôt de minerai des mines d'Ougrée.

des trémies par des longrines de 0,65 m. de hauteur ; elle est reliée à la voie d'arrivée par une voie à pente de 15 millimètres par mètre et deux ponts, l'un de 13 mètres, l'autre de 26 mètres.

Les trémies ont été déjà décrites ; le volume de chacune d'elles est de 90 mètres cubes.

Les bennes sont de deux sortes, suivant les manutentions à effectuer. Quand les trémies sont pleines par suite d'arrivages trop nombreux, le pont transporteur, muni d'une benne ordinaire, vide un certain nombre de trémies de déchargement et transporte le minerai qu'elles contiennent sur l'emplacement du tas de réserve. Si les

arrivages sont au contraire en retard, le pont remplit les trémies de consommation à l'aide du tas de réserve. Pour cette manœuvre, on le munit d'une benne de dragage armée de dents à chargement et à déchargement automatiques.

L'installation du parc d'Ougrée comprend encore quelques dispositions intéressantes à signaler. Malgré la marche continue des hauts fourneaux, elles permettent d'éviter le travail de nuit sur les dépôts de minerai. Grâce à elles, on peut aussi préparer d'avance une certaine quantité de lit de fusion.

Sur le front des trémies de consommation, une voie permet à une locomotive de circuler, remorquant des vagonnets de diverses capacités. Ceux-ci, après remplissage par les minerais entrant dans le lit de fusion, sont réunis en train et aiguillés sur une voie passant sur une bascule. On effectue le réglage des charges et l'addition de castine, et le train, contenant deux charges, est amené au-dessus de 28 trémies contenant chacune deux charges. A la fin du poste de jour on a ainsi 56 charges prêtes pour le poste de nuit, qui n'a plus qu'à remplir aux trémies les bennes de chargement des hauts fourneaux.

CHAPITRE II

CAPITAL

I. — Intervention du capital en métallurgie.

NÉCESSITÉ DU CAPITAL

Toute usine métallurgique exige, pour sa création, des dépenses importantes qui ne peuvent être effectuées que si l'entreprise possède, dès l'origine, un *capital* suffisant. Ce capital est généralement constitué par des mises de fonds d'un certain nombre de banquiers, de capitalistes ou d'industriels, qui se groupent et forment une *Société* administrée par un *Gérant* ou par un *Conseil d'administration* qui prend toute la responsabilité de l'entreprise.

Une fois l'usine terminée, il faut en assurer le fonctionnement. Achats de minerais, de combustibles, de marchandises diverses, salaires des ouvriers sont immédiatement à prévoir ; plus tard seulement la vente des produits vient rembourser l'entreprise des dépenses ainsi engagées dans la fabrication.

En dehors du capital nécessaire à l'établissement de l'usine, toute entreprise doit disposer, pour la mise en train, d'un capital supplémentaire convenablement calculé. L'ensemble des fonds engagés peut ainsi se décomposer en deux parties distinctes :

1° Les dépenses absorbées par l'établissement et la construction des usines, qui constituent le *capital de premier établissement ;*

2° Les avances nécessaires pour mettre en train l'usine et la munir des approvisionnements nécessaires ; c'est ce qu'on appelle le *fonds de roulement.*

Suivant l'importance de l'usine et la nature des produits, on peut en général prévoir *a priori* le total des fonds nécessaires jusqu'à ce que le nouvel outillage créé soit en plein fonctionnement. L'exemple

des usines voisines sert de terme de comparaison, et les devis établis pour la nouvelle installation donnent une idée approximative du capital à engager.

Très souvent, cependant, les dépenses ainsi calculées sont bien inférieures aux dépenses réelles, soit par suite d'événements inattendus, soit par suite d'un peu d'imprévoyance des promoteurs de l'entreprise. Il arrive aussi, par suite de prévisions insuffisantes pour le coût des installations, ou parce qu'on veut faire trop avec un capital déterminé, que l'argent fait défaut avant l'achèvement et la mise en train de l'usine. La situation ainsi créée pour la nouvelle entreprise est pleine de dangers, et il y a de nombreux exemples d'usines métallurgiques obligées de liquider avant d'être en pleine fabrication.

Ce n'est pas là d'ailleurs un cas particulier aux entreprises métallurgiques. Une statistique américaine, portant sur toutes les industries, a montré, il y a quelques années, que sur les onze à douze mille faillites qui se produisent annuellement aux États-Unis et au Canada, 35 à 40 p. 100 desdites faillites résultent de l'insuffisance du capital pour les projets en vue.

L'expérience de chaque jour montre qu'il est imprudent de créer une usine métallurgique sans disposer, dès l'origine, de fonds largement calculés. Il est donc nécessaire, avant de constituer le capital, de se rendre un compte aussi exact que possible de toutes les dépenses que doit entraîner non seulement la construction du nouvel établissement, mais encore la marche de l'usine jusqu'au moment prévu où les premiers produits marchands viennent à l'encaissement.

a) Capital d'établissement

Répartition du fonds de premier établissement. — La plupart des dépenses faites pendant la période de construction sont représentées par des bâtiments, des machines, des appareils auxquels elles s'appliquent directement. Ce sont les *frais d'établissement proprement dits.* Presque toujours il vient s'y ajouter d'autres dépenses, qui ne peuvent être affectées à l'édification d'un bâtiment spécial ou d'une machine déterminée.

En premier lieu, l'entreprise métallurgique, généralement formée

en Société, est astreinte par ce seul fait à toute une série de frais. Dès son origine, et pour pouvoir se constituer, elle doit acquitter les honoraires des notaires devant qui l'acte de société a été passé, verser au trésor les sommes dues pour l'enregistrement de l'acte, rémunérer certains concours de fondateurs ou de banquiers, etc... De là, toute une série de dépenses dont il importe de tenir compte et dont l'ensemble est désigné sous le nom de *frais de constitution.*

En second lieu, dès la création de la société, les cadres du personnel des services administratifs et techniques sont déjà constitués. Les directeurs, administrateurs, les ingénieurs qui dressent les projets ou surveillent leur mise à exécution, les comptables chargés de répartir les dépenses, etc... donnent lieu à un ensemble de frais, qui, jusqu'à ce que l'usine soit en fonctionnement normal, ne peuvent être payés que sur le capital de premier établissement. On peut désigner ces dépenses sous le nom de *frais généraux d'établissement.*

Le capital d'établissement est donc destiné à pourvoir à trois sortes de dépenses qui sont :

1° Les *frais de constitution* de l'entreprise;
2° Les *frais d'établissement* proprement dits;
3° Les *frais généraux* d'établissement.

C'est là un *capital immobilisé* qui, en cas de dissolution ou de liquidation de l'entreprise, n'est représenté que par la *valeur vénale de l'usine*. C'est un très mauvais gage pour des créanciers, aussi est-il généralement difficile de trouver des prêteurs qui veuillent s'en contenter. Gager l'établissement d'une usine est d'ailleurs chose très imprudente, puisque la réalisation du gage entraîne l'arrêt de l'entreprise et ne peut représenter qu'une très faible partie des dépenses réellement faites.

Utilité des amortissements. — La valeur de l'entreprise, figurée par le capital de premier établissement, peut être, dans bien des cas, tout à fait illusoire et bien supérieure à la réalité. Aussi doit-on considérer comme nécessaire, pour ramener les choses à une juste réalité, de faire figurer, en contre-partie des dépenses d'installation, des sommes prélevées sur les bénéfices, de manière à

compenser, sinon complètement, du moins dans une très large mesure, le capital de premier établissement.

Ces prélèvements sur les bénéfices, ces *amortissements* s'imposent d'ailleurs particulièrement dans l'industrie métallurgique.

Les fourneaux, par exemple, n'ont qu'une durée assez limitée. La campagne d'un haut fourneau pour la fabrication de la fonte dure deux ans, trois ans, rarement plus de cinq ans. A la fin de la campagne, on le démolit en grande partie, on le *remonte*. Si la dépense n'est pas répartie sur le prix de revient, comme cela a lieu dans certaines usines, il faut, aux amortissements, un chapitre spécial, *remonte du haut fourneau*, destiné à compenser la diminution de valeur que subit si rapidement un appareil coûteux à établir..

Souvent aussi il faut démolir certains appareils, renoncer à certaines machines, bien longtemps avant qu'ils soient hors d'usage. Le progrès naturel de l'outillage, les perfectionnements apportés aux méthodes de traitement, exigent des modifications ou des remplacements constants. Tantôt c'est un haut fourneau à agrandir ou un four à acier qu'il faut remanier en vue d'une diminution de prix de revient; tantôt c'est un laminoir trop ancien qu'il faut mettre à la ferraille, parce qu'il ne donne plus des produits répondant aux exigences nouvelles des demandes.

A l'époque actuelle, une durée de dix ans est le maximum de temps pendant lequel un appareil métallurgique nouvellement installé puisse être considéré comme répondant suffisamment aux besoins des consommateurs. De nouvelles usines se créent, outillées d'une manière plus puissante et plus moderne; pour soutenir leur concurrence, il faut transformer ou renouveler des ateliers de date cependant toute récente.

Ce sont surtout les nouveaux procédés de fabrication qui apportent des troubles graves dans la marche des usines métallurgiques où les amortissements ne sont pas pratiqués d'une manière assez large. Pour appliquer ces procédés, il faut de nouvelles installations, de nouveaux appareils, qui exigent des immobilisations importantes, et cela au moment même où l'ancien outillage devenu à peu près inutilisable ne présente plus aucune valeur.

Les usines métallurgiques qui traitent des minerais de cuivre, de plomb, de nickel, d'argent, d'or, etc., subissent parfois de ce fait de

grandes diminutions dans la valeur de leurs établissements. L'application du procédé Bessemer à l'affinage des mattes cuivreuses par le vent, l'affinage par électrolyse des cuivres noirs tenant des métaux précieux, ont amené la démolition des anciens fours d'affinage dans un grand nombre d'usines qui avaient eu la prudence d'amortir l'ancien matériel.

La répercussion de l'application d'un nouveau procédé est beaucoup plus profonde dans l'industrie sidérurgique. La fabrication des aciers fondus par le procédé Bessemer ou par le procédé Martin-Siemens, se substituant aux anciens procédés d'affinage pour fers et aciers soudés, a nécessité la transformation complète de la plupart des ateliers.

Les appareils de manutention et de travail mécanique sont devenus insuffisants pour le transport et les transformations des gros lingots d'acier en produits marchands; il a fallu les remplacer par d'autres beaucoup plus puissants. Marteaux de forgeage, laminoirs à tôles et à profilés, machines de finissage augmentent successivement de dimensions. On établit des marteaux-pilons dont la masse frappante atteint 100 tonnes.

L'installation d'un tel appareil exige une dépense voisine d'un million : les laminoirs à rails, à tôles, représentent des sommes analogues, sinon plus considérables. Cependant le marteau-pilon est remplacé maintenant par la presse hydraulique à forger, et de nouveaux trains de laminoirs s'installent dans toutes les grandes usines.

Le capital d'établissement se trouve ainsi singulièrement atteint, quand des appareils si coûteux ne trouvent plus une utilisation suffisante dans des fabrications qui exigent des appareils encore plus puissants. De nombreuses usines européennes ont successivement immobilisé dans leur établissement vingt, trente et même cinquante millions; on conçoit qu'une estimation de la valeur actuelle soit singulièrement différente de la somme totale résultant des dépenses réelles et effectives.

Enfin l'expérience montre que de véritables révolutions se produisent parfois dans l'industrie métallurgique. Il suffit de rappeler la transformation qu'a subie la sidérurgie, quand l'application du procédé Thomas à l'affinage des fontes phosphoreuses a provoqué,

après 1880, ce magnifique développement de l'industrie métallurgique lorraine et luxembourgeoise.

De très grandes quantités de minerais de fer, jusque-là sans valeur, pouvaient alors entrer dans la fabrication du fer et de l'acier fondus, et les bas prix de revient immédiatement obtenus pour les rails, les tôles, les fers marchands, provoquaient dans les usines déjà existantes une crise économique où quelques-unes ont succombé.

Les usines du centre de la France ont dû immédiatement renoncer à la fabrication des rails. Pour la Loire, ce fut une diminution brusque de plus de la moitié de la production totale. La plupart des hauts fourneaux furent mis hors feu, tous les ateliers Bessemer pour rails s'arrêtèrent. Mais les sociétés métallurgiques avaient eu la prudence d'accumuler des réserves importantes en amortissant leurs installations. Sur ces réserves, elles renouvelèrent leur outillage et se créèrent des débouchés par de nouvelles fabrications.

Quelquefois, il suffit d'un changement dans la nature des minerais pour que les installations d'une usine cependant récente deviennent inutilisables. Le cas se présente dans certains districts métallifères, où les minerais de traitement facile, rencontrés à la surface, font place en profondeur à des minerais sulfurés complexes, rebelles à l'amalgamation et à tout procédé simple de traitement.

Si l'on résume les considérations précédentes, on voit que les principales raisons qui exigent, dans les usines métallurgiques, un prompt amortissement du capital d'établissement sont :

1° L'*usure naturelle* des fours et de tous les appareils et machines;

2° Le *progrès constant de l'outillage* et les perfectionnements continus des procédés de fabrication;

3° L'*intervention possible de facteurs nouveaux*, tels que la découverte de centres miniers jusqu'alors inconnus, ou la mise en pratique de nouveaux procédés métallurgiques.

Importance des capitaux d'établissement. — Une usine métallurgique était autrefois constituée par des installations fort simples. Pour l'élaboration des minerais et leur transformation en métal, quelques petits bas foyers, revêtus de pierres choisies parmi les roches du voisinage; pour le travail du métal, quelques marteaux mus par un cours d'eau et destinés à l'étirage et au façonnage, tels

étaient encore à la fin du XVIIIe siècle, les appareils qui formaient tout l'outillage d'une forge ou usine à fer.

La production était faible, rarement elle dépassait cent tonnes par an. Cependant, pour aménager la chute d'eau, établir les marteaux et mettre la forge en état de produire, fallait-il faire des dépenses qui ne laissaient pas d'être souvent assez importantes. La mise de fonds que les maîtres de forge devaient engager dans leur entreprise, croissait d'ailleurs à mesure que les besoins de la consommation obligeaient à produire davantage. Il fallait agrandir les fourneaux, multiplier les marteaux, installer de nouveaux appareils d'étirage plus rapides, et si, au commencement du siècle, il suffisait de quelques centaines de mille francs pour édifier une forge, l'établissement d'une usine à fer exige toujours maintenant un plus ou moins grand nombre de millions.

L'augmentation absolue des capitaux immobilisés est ainsi certaine, considérable; au contraire, si l'on considère à diverses époques les frais d'établissement par tonne de produits fabriqués, il semble qu'ils aillent en diminuant, à mesure que les appareils métallurgiques deviennent plus grands et plus coûteux d'installation.

Il y a quelque quatre-vingts ans, l'équipement d'un haut fourneau donnant 7 à 8 tonnes de fonte par jour coûtait 12 000 francs environ par tonne produite en vingt-quatre heures; ce chiffre ne dépasse guère maintenant 10 000 francs en Europe avec un haut fourneau produisant 100 à 200 tonnes par vingt-quatre heures. Les Américains l'ont abaissé à 8 000 francs dans les grandes installations récemment faites aux États-Unis, où la production de chaque fourneau atteint par jour 200, 500 et même 700 tonnes.

On se fait difficilement une idée des capitaux qu'exigent actuellement les grandes usines métallurgiques. Les entreprises récentes de la région de l'Est de la France et du Luxembourg, telles que celles d'Homécourt, de Differdange, etc., ont absorbé chacune un capital compris entre 40 et 60 millions de francs qui, quelquefois, a été encore insuffisant.

Les fonds immobilisés dans les anciennes usines qui n'ont pas hésité à toujours appliquer les nouveaux procédés permettant de travailler plus économiquement ou de livrer à l'industrie de meilleurs produits, représentent des sommes encore plus considéra-

bles. En ce qui concerne les grandes usines du Creusot, on peut estimer que depuis 1836, époque à laquelle MM. Eugène et Adolphe Schneider ont acheté les usines, les sommes immobilisées en frais d'établissement atteignent 150 millions

On trouvera à la fin du chapitre, un tableau donnant le capital social et les immobilisations de quelques usines. Les amortissements, indiqués à côté, montrent en même temps avec quelle prudence sont administrées la plupart des sociétés métallurgiques françaises.

b) Fonds de roulement

Nécessité du fonds de roulement. — Il arrive parfois que des sociétés métallurgiques, après avoir terminé de grandes installations qui font le plus grand honneur à ceux qui les ont conçues et exécutées, se voient dans l'impossibilité de commencer les fabrications. Les dépenses d'établissement ont dépassé les prévisions, le capital disponible a été entièrement absorbé, et telle entreprise, qui se présentait sous le jour le plus favorable, se voit brusquement obligée de liquider, au moment de la mise en train. Il lui manque les disponibilités suffisantes pour faire face aux dépenses qu'exige la marche journalière de l'usine.

Les minerais ne sont généralement pas transformés du jour au lendemain en lingots de métal ou en produits marchands, tels que barres, profilés, tôles, etc.; ils séjournent plus ou moins longtemps sur les haldes, et les produits qui en résultent ne sont pas toujours immédiatement livrés à l'industrie. Même vendus, ces produits ne sont pas payés tout de suite; les conventions commerciales stipulent que l'acheteur n'est tenu de solder les produits que dans un certain délai après leur livraison.

Sans compter sur les rentrées résultant des ventes, il faut que l'entreprise puisse assurer la marche de ses usines, non seulement jusqu'au moment où les produits sont vendus, mais encore jusqu'au moment où ils sont payés en espèces.

La durée de la première période dépend surtout des conditions économiques et techniques de la fabrication, c'est-à-dire des conditions industrielles de l'entreprise ; la seconde dépend exclusivement des habitudes commerciales. Pendant ces deux périodes, les dépenses

de fabrication ne peuvent être prélevées que sur un fonds spécial, indispensable, qui est le *fonds de roulement.*

On voit ainsi que le fonds de roulement se compose de deux parties, représentées, l'une par les matières en stocks ou en cours de fabrication, c'est le *fonds de roulement industriel,* l'autre par des créances sur les acheteurs des produits livrés, c'est le *fonds de roulement commercial.* L'un et l'autre, en cas de liquidation, peuvent être plus ou moins facilement réalisés à un taux sensiblement égal à leur valeur réelle. Contrairement au fonds de premier établissement qui constitue une valeur immobilisée, le fonds de roulement est une *valeur essentiellement réalisable.*

Sans insister ici sur le fonds de roulement commercial, on ne considère dans ce qui suit que le fonds de roulement industriel tel qu'il vient d'être défini.

Représentation du fonds de roulement industriel. — Le fonds de roulement industriel est représenté :

a) Par les matières premières en stocks;
b) Par les produits intermédiaires en roulement dans l'usine ;
c) Par les produits finis en magasin.

a) Matières premières en stocks. — Les matières premières dont il convient d'avoir des approvisionnements sont surtout les minerais, les combustibles, les fondants, les réactifs, et autres matières de consommation courante.

Les *minerais* sont l'un des principaux éléments des approvisionnements. Bien rares sont les usines métallurgiques qui, comme les hauts fourneaux de Meurthe-et-Moselle, reçoivent chaque jour des mines le minerai qui se rend directement aux hauts fourneaux. Proximité immédiate des mines, composition de minerai susceptible de donner tel quel un lit de fusion convenable, production régulière des mines et certitude que les transports sont assurés, telles sont les conditions indispensables pour qu'une entreprise puisse se dispenser d'un stock un peu important.

Le plus souvent, il est nécessaire de constituer un stock régulateur, un volant en quelque sorte, destiné à servir d'intermédiaire entre l'arrivée à l'usine des minerais et leur passage aux appareils

métallurgiques qui doivent être, pour une bonne marche, alimentés d'une manière continue. Tel est le cas des hauts fourneaux à fonte qui exigent 400, et jusqu'à 1 000 tonnes et plus de minerai par jour. Pour assurer cette alimentation régulière, le stock régulateur est d'autant plus important que l'arrivée des minerais est elle-même plus variable.

Les à-coups qui se produisent dans l'arrivée, peuvent résulter soit des *variations de l'extraction des mines*, soit de certaines *irrégularités dans les transports*.

Si la plupart des charbonnages ont un personnel fixe, il n'en est quelquefois pas de même dans les mines métalliques. A la belle saison, les ouvriers mineurs travaillent aux champs, et la production des mois d'été peut être bien inférieure à celle des mois d'hiver. Si les conditions climatériques d'exploitation sont au contraire trop rudes, l'extraction baisse ou est même entièrement suspendue pendant la mauvaise saison.

Quand les usines sont reliées aux mines par des voies ferrées, les communications sont généralement assurées d'une manière régulière; avec des voies navigables, les transports sont plus irréguliers et incertains. Dans les mois d'hiver, il faut prévoir la gelée immobilisant les bateaux sur les canaux, les tempêtes rendant sur la mer ou sur les lacs toute navigation impossible. En été, le chômage des canaux, à l'époque des écourues, cause à la navigation fluviale un arrêt qui atteint souvent un mois par an.

On peut citer, comme exemple, les hauts fourneaux de Pensylvanie, dans la région de Pittsburg, qu'alimentent les minerais des lacs Supérieurs. Les violentes tempêtes qui sévissent sur le lac Michigan arrêtent la navigation pendant la moitié de l'année, et à l'entrée de l'hiver, les quantités en stock dans les usines doivent correspondre à la consommation de près de six mois. De même les usines du Sud de la Russie, qui reçoivent les minerais du Caucase par le port de Marioupol, bloqué chaque hiver par les glaces, doivent, pour ne pas chômer, compléter à l'automne tous leurs approvisionnements.

Les usines d'affinage ou de dénaturation qui transforment des lingots bruts en produits marchands, se trouvent quelquefois, elles aussi, dans la même nécessité. Tel est le cas pour les forges et

aciéries du centre de la Russie (Saint-Pétersbourg, Moscou, Nijni-Novgorod, Kasan, etc.), qui reçoivent des hauts fourneaux de l'Oural la plus grande partie de la fonte qu'elles consomment. Les affluents de la Volga qui desservent les hauts fourneaux, ne sont, dans l'Oural, que des rivières peu profondes, où la navigation n'a lieu que pendant deux mois, un mois, quelquefois même moins. Toute la fonte produite dans l'année, réunie en un seul train de bateaux, profite de la crue du mois de mai pour gagner la Kama ou la Volga et arriver en bloc soit aux usines de dénaturation, soit au marché des fontes de Nijni-Novgorod. C'est l'approvisionnement de toute une année qu'il faut prévoir là en stocks, et cette circonstance explique les immenses fonds de roulement qu'exige la mise en marche de certaines affaires métallurgiques en Russie.

A côté de ces causes naturelles d'irrégularité, bien connues d'avance, et qu'il est facile de faire intervenir dans le calcul des approvisionnements normaux, se placent quelques facteurs sociaux ou commerciaux dont la considération peut faire varier les stocks dans une large mesure.

La plus ou moins grande probabilité des *grèves de mineurs* doit entrer en ligne de compte, particulièrement dans les usines à feu continu, où l'arrêt des fours entraîne toujours de grosses dépenses. A certaines époques troublées, où l'entente ne s'établit que difficilement entre patrons et ouvriers et où les grèves semblent se multiplier, il est prudent de porter les approvisionnements des usines bien au-dessus de leurs chiffres normaux.

Enfin l'*état du marché* peut amener la direction de l'entreprise à augmenter ou à diminuer les stocks par d'uniques considérations commerciales. Les mines de fer sont trop nombreuses, et les quantités de minerai qu'absorbent les hauts fourneaux trop considérables, pour qu'il y ait intérêt à entasser pour ces seules raisons des montagnes de minerai de fer ; de même dans l'industrie de l'or la valeur fixe du métal empêche toute spéculation sur les minerais.

Il en est tout autrement dans les entreprises qui ont à produire ou à traiter des métaux à cours variables comme le cuivre, le zinc et le plomb. Leurs bénéfices peuvent être très différents, suivant la manière dont les stocks sont réalisés en temps de hausse, ou au contraire, gonflés en temps de baisse. Sans spéculer sur ses approvi-

sionnements, toute entreprise métallurgique qui dispose de grands capitaux, peut, dans les moments favorables, se constituer des réserves importantes de minerai. Elle vit sur celles-ci pendant une partie de la durée de la hausse qui est toujours ensuite à prévoir.

L'industrie du cuivre est particulièrement exposée à de telles fluctuations ; on a vu récemment le métal tomber de 2 000 francs la tonne à 1 250 francs, après une montée non moins rapide. Quelle que soit la prudence des entreprises, elles ressentent profondément de telles variations de prix ; rien que sur les matières en cours de fabrication, une baisse du métal peut amener des pertes considérables. C'est, dans ce cas, au sens commercial des administrateurs de l'entreprise, à décider à chaque moment la plus ou moins grande opportunité de constituer des stocks ou de les liquider.

Les cours des *combustibles* sont beaucoup moins variables, et, comme les livraisons que reçoivent les usines résultent de marchés généralement à longue durée, les raisons commerciales n'ont que bien peu à intervenir dans la constitution du stock. Les questions d'arrêt des transports, de chômage, de grèves sont au contraire prépondérantes, et fixent seules les quantités qu'il convient d'avoir comme approvisionnement. Avec certains charbons, avec les cokes, il y a lieu de tenir compte des transformations ou des pertes qu'ils subissent à l'emmagasinement, et de réduire les quantités sur parc au tonnage strictement nécessaire.

b) Produits intermédiaires. — Dans les usines métallurgiques qui ne possèdent pas d'ateliers de finissage et qui ne livrent à l'industrie que les produits bruts, lingots, moulages, pièces de forge, tôles et profilés, la quantité des produits en cours de fabrication peut être très faible. Si les produits passent d'un atelier à l'autre sans subir de dépôt intermédiaire, les manutentions sont réduites au minimum, l'activité de chaque atelier devient souvent plus grande, et il en résulte un sensible abaissement du prix de revient. Seules, les usines où la fabrication est intensive et où les produits sont uniformes, peuvent adopter ce mode de travail.

On trouve de nombreux exemples de cette organisation en sidérurgie et dans les usines à cuivre. Dans la fabrication des rails, la fonte liquide, coulée du haut fourneau dans une poche, est direc-

tement portée au convertisseur Bessemer. Affiné et transformé en acier en quelques minutes, le métal, coulé en lingots, est démoulé presque immédiatement. Le centre des lingots n'est pas encore solidifié, et déjà ceux-ci sont enfournés dans des fosses en briques, se réchauffant aux dépens de la partie encore liquide. Au bout de quelques minutes leur température s'est uniformisée; ils sont aussitôt saisis par les laminoirs qui les transforment en rails profilés. Il ne reste plus qu'à les dresser, fraiser, percer, et ces rails, alors finis, sont prêts pour l'expédition. Là, aucun stock de produits intermédiaires entre la fonte et le lingot d'acier, entre le lingot d'acier et le rail profilé. Il y a en roulement dans l'usine exactement la quantité des matières indispensables au fonctionnement des appareils. Moins de deux heures s'écoulent entre la coulée de la fonte au haut fourneau et la sortie des rails du laminoir.

Un roulement aussi rapide se rencontre également dans les usines à cuivre qui affinent les mattes par le procédé Manhès au convertisseur, particulièrement aux usines d'Anaconda (États-Unis). Prise liquide au four de réduction, la matte, immédiatement soufflée, sort du convertisseur à l'état de cuivre noir, dont les plaques, coulées, vont à l'atelier d'affinage par électrolyse.

Cette méthode de travail exige, comme on le comprend, une organisation parfaite des divers ateliers à la suite les uns des autres. Qu'un accident vienne par exemple à arrêter ou ralentir la marche des convertisseurs à acier, et le train de laminoirs à rails doit lui-même ralentir ou cesser sa production. Tout s'arrête en même temps, et un petit à-coup dans l'atelier de tête a sa répercussion sur tous les autres ateliers qui en dépendent.

La plupart des usines continentales n'ont pas des productions assez uniformes et assez intensives, pour qu'il soit possible d'y mettre en train un roulement si rapide. Presque toujours, entre deux opérations consécutives, un petit stock du produit de la première opération sert de régulateur, et assure à l'atelier suivant une indépendance à peu près complète.

L'accroissement des stocks de produits intermédiaires est cependant un signe défavorable de la prospérité industrielle d'une usine métallurgique. Dès que la consommation des tôles ou des profilés baisse, gueuses de fonte, lingots d'acier et billettes s'entassent sur

les parcs. A la crise industrielle résultant d'un ralentissement dans les ventes, vient s'ajouter une crise financière, exigeant de nouveaux capitaux pour le roulement de l'usine. Certaines forges de la Lorraine et du Luxembourg, qui, en 1900, n'avaient absolument rien en stock, ont vu, l'année suivante, leurs parcs encombrés d'énormes piles de lingots de fonte et d'acier représentant un capital de plusieurs millions.

Quelquefois une importante quantité d'un produit intermédiaire est une des nécessités de la fabrication. Tel est le cas, pour le sulfate de cuivre des bains électrolytiques, dans les ateliers d'affinage du cuivre par électrolyse.

Dans chaque cas particulier, il est facile de se rendre compte des diverses quantités de produits en cours de fabrication, nécessaires pour une bonne marche normale.

c) Produits finis. — Les produits marchands spéciaux tels que les livrent les forges et les aciéries du centre de la France, n'existent pas en magasin. Seuls les laminoirs fabriquent d'avance de petites quantités de fers et tôles marchandes destinés à maintenir au complet les divers assortiments de la vente au détail.

La constitution de stocks de produits marchands est d'ailleurs autant que possible évitée par les usines métallurgiques, en raison de l'importance des capitaux qu'elle immobilise. Il arrive cependant dans l'industrie du fer que, malgré le ralentissement des hauts fourneaux et des laminoirs, les fontes marchandes, les billettes s'accumulent sur les parcs. Faible en temps normal, la somme qu'elles représentent peut devenir considérable dans les années mauvaises. De ce fait malheureusement inévitable, il est prudent de faire intervenir les produits finis dans le fonds de roulement, non pas seulement par la valeur qu'ils représentent en temps ordinaire, mais bien par celle qu'ils peuvent prendre quand on ne trouve pas à les placer sur le marché.

C'est surtout dans l'industrie des métaux tels que le cuivre, le plomb, le zinc, que l'attribution aux produits marchands d'un fonds de roulement considérable s'impose avec les variations de cours précédemment indiquées ; il peut souvent paraître de bonne administration de garder en stock des lingots momentanément trop dépréciés.

Dans les usines de la *Société française des métaux*, les stocks, les produits en cours et les produits finis, consistant surtout en cuivre, représentent une valeur de 10 à 25 millions. Aux *Aciéries de Saint-Chamond* qui fabriquent des produits chers, à grand usinage, pour la guerre et la marine, la valeur des produits finis ou en cours de fabrication atteint souvent 10 à 12 millions.

Calcul du fonds de roulement. — Dans la pratique, les considérations précédentes permettent d'établir quel doit être le *roulement normal* d'une entreprise métallurgique. La situation de ces usines par rapport aux centres d'approvisionnement en minerais, en combustibles, en matières premières de toutes sortes, la nature de ses produits, enfin la situation par rapport aux centres de consommation, sont autant de facteurs qui déterminent les quantités des matières en stocks ou en cours de fabrication. En attribuant à toutes ces matières leur *prix de revient réel* on obtient le *fonds de roulement normal* déjà engagé ou nécessaire à la création d'une nouvelle entreprise.

Une usine métallurgique ne fait donc qu'œuvre de prévoyance en prélevant, sur les bénéfices des bonnes années, des réserves spéciales qui permettent, le cas échéant, d'augmenter beaucoup le fonds de roulement normal.

S'agit-il au contraire d'une entreprise nouvelle? On ne peut la doter d'un fonds de roulement qu'en échange de charges financières souvent lourdes et dangereuses pour l'avenir. Dans ces conditions, il semble sage de s'en tenir, à l'origine, au fonds de roulement normal largement calculé et suffisant pour les années propices ou moyennes qu'on prévoit immédiatement. Ce n'est d'ailleurs qu'en vue de telles années que l'entreprise est créée ; si l'avenir immédiat ne paraissait pas plein de promesses, il n'y aurait aucune raison de fonder un nouvel établissement métallurgique.

Les entreprises qui s'occupent de métaux à cours variable évaluent quelquefois leurs stocks au cours du jour. Quand les prix sont élevés, il est alors indispensable de constituer une *provision régulatrice du cours des métaux*, destinée à parer aux mécomptes qui ne manquent pas de se produire au moment où survient la baisse.

Quand on étudie le fonds de roulement industriel et le fonds de

roulement commercial de certaines usines, on constate que pour certaines d'entre elles, le fonds de roulement, malgré son importance, est entièrement la propriété des actionnaires. Tel est le cas pour les Aciéries de la Marine, les Forges et Aciéries du Nord et de l'Est, les Aciéries de Saint-Etienne, les Forges et Aciéries de Firminy, les Forges et Aciéries de Huta-Bankowa. Dans d'autres, le fonds de roulement est constitué plus ou moins par des obligations remboursables.

Il serait intéressant de relever et de comparer les fonds de roulement des diverses usines, mais la situation financière d'une Société métallurgique peut changer d'une année à l'autre. On trouvera à la fin du chapitre l'état du fonds de roulement d'un certain nombre d'entreprises, tel qu'il était indiqué d'après les bilans de 1901.

II. — Constitution du capital.

ACTIONS ET OBLIGATIONS

En raison de l'importance des capitaux qu'exigent les entreprises métallurgiques, celles-ci ne peuvent qu'exceptionnellement appartenir à un seul propriétaire. L'ancien *maître de forges* a cessé d'être ; les raisons sociales telles que *Pétin, Gaudet et Cie* ont fait place à d'autres, anonymes, *Société des Hauts-Fourneaux, Forges et Aciéries de la Marine et des Chemins de fer*. Presque partout, la Société anonyme s'est substituée aux entreprises nominatives, et la raison sociale *Schneider et Cie* constitue maintenant une exception dans l'annuaire des établissements sidérurgiques.

Le plus souvent, les capitaux sont groupés sous la forme de la *Société par actions*, et le groupement ainsi constitué peut lui-même emprunter à des tiers en émettant, en reconnaissance de sa dette, des *obligations*. Le capital des sociétés métallurgiques est ainsi représenté par deux espèces de titres : les *actions* et les *obligations*.

Caractère des actions. — Les *actions* sont des parts de propriété dans l'entreprise. Elles sont créées par les fondateurs qui, en se conformant aux lois du pays, font le dépôt des statuts qu'ils entendent adopter. Puis ils essaient de placer les titres disponibles, soit par

l'intermédiaire de banquiers, soit, plus rarement, par une émission directe et publique.

En France, la Société n'est légalement constituée que quand toutes les actions ont été souscrites effectivement, et que les actionnaires ont versé une somme égale au quart de la valeur nominale des titres. Les trois autres quarts peuvent être versés, ultérieurement, quand le besoin s'en fait sentir.

Lorsque tous les versements sont effectués, jusqu'à concurrence de la valeur nominale du capital social, on dit que les actions sont *entièrement libérées*.

Les actionnaires des Sociétés françaises ne peuvent être rendus responsables que du montant de leurs actions ; lorsqu'ils ont entièrement versé le capital souscrit, ils sont à l'abri de tout recours des créanciers. En Angleterre, les Sociétés dites *limited* présentent les mêmes garanties, elles sont à responsabilité limitée aux engagements sociaux. Par contre toutes les autres sont *illimited*, et les actionnaires sont personnellement responsables jusqu'à concurrence de la totalité de leurs biens propres.

Outre les actions ordinaires, on attribue parfois aux promoteurs de l'entreprise des titres spéciaux appelés *parts de fondateurs*. Ces parts servent à les indemniser des études, peines et débours préliminaires qui ont précédé la fondation de la Société. En cas de liquidation, les *parts de fondateurs* n'ont aucun droit dans l'actif de la Société.

Par le fait même qu'elles sont des parts de propriété, les actions participent à toutes les chances bonnes ou mauvaises de l'entreprise. Elles ne reçoivent aucun intérêt fixe ; les *dividendes* qui leur sont distribués, à titre de rémunération, ne peuvent être prélevés que sur les bénéfices de l'année ou sur des réserves antérieures spécialement accumulées dans cette vue.

Formes des Sociétés par actions. — En France les Sociétés par actions peuvent être créées sous deux formes différentes : la forme *en commandite* et la forme *anonyme*.

Dans les *Sociétés en commandite*, les actionnaires ne sont en réalité que des bailleurs de fonds des *Gérants*, qui constituent entre eux une *Société en nom collectif*. Ces derniers donnent leur nom à

la Société, et sont personnellement responsables, sans limites. C'est ainsi que les grands établissements du Creusot appartiennent à la raison sociale *Schneider et Cie*.

Les actionnaires interviennent seulement dans la question de l'entreprise par un *Conseil de surveillance* nommé par eux et chargé de se rendre compte de la manière dont fonctionne la Gérance.

Dans les *Sociétés anonymes*, les actionnaires, qui ne peuvent être moins de sept, sont seuls maîtres. Les décisions sont prises en *Assemblée générale* et la gestion de l'entreprise est déléguée à un *Conseil d'administration* nommé parmi les actionnaires. La régularité des opérations du Conseil est surveillée par des *Censeurs* ou *Commissaires* également nommés en Assemblée générale. Enfin un *Directeur* fait exécuter les décisions prises par les Administrateurs.

Caractère des obligations. — Les *obligations* représentent une créance des porteurs sur la Société. Les fonds nécessaires au paiement des intérêts et au remboursement des titres sont prélevés sur l'actif de la Société, avant tout prélèvement ou répartition en faveur des actionnaires.

Les obligations ont pour gage tout l'actif de l'entreprise. En cas de liquidation entraînant la réalisation de celui-ci, les actionnaires ne touchent quelque répartition, que quand les obligations ont été intégralemant remboursées.

A des époques fixées d'avance, et généralement deux fois par an, la Société doit payer aux obligations les intérêts échus et rembourser les titres amortis. Le non-paiement à jour fixe, peut, à la demande d'un seul obligataire, entraîner la liquidation de la Société. De là le danger des obligations dans toute entreprise métallurgique à ses débuts. Tant que les bénéfices ne sont pas suffisants pour faire face aux intérêts des obligations, les sommes nécessaires ne peuvent être prélevées que sur le capital de premier établissement. Que quelques mauvaises années se succèdent, ou même qu'un mécompte vienne retarder la mise en marche d'un appareil, et, du fait des obligations, l'entreprise métallurgique est réduite à une situation financière très dangereuse, empruntant d'un côté pour payer de l'autre.

Dans ces conditions, la pratique industrielle montre que l'avenir

de l'entreprise est presque toujours irrémédiablement compromis.

Il n'est pas par suite indifférent d'attribuer aux obligations une part plus ou moins grande dans la constitution du capital nécessaire à une entreprise métallurgique.

Le capital-action participe à tous les risques, c'est le véritable capital d'établissement ; il peut n'avoir comme contre-partie que la valeur même des usines qu'il a servi à édifier. Pour des obligations ce serait un gage insuffisant ; il leur faut en contre-partie, des approvisionnements, des produits fabriqués de valeur bien nette, faciles à estimer et à réaliser.

Au point de vue purement industriel on est ainsi amené à donner aux actions et aux obligations la part qui leur revient naturellement : le *capital-actions* doit correspondre au *capital immobilisé*, le *capital-obligations*, quand on se décide à le créer, doit être inférieur à la somme des *valeurs réalisables*. Dans ces conditions le *fonds de premier établissement* est apporté par les actionnaires ; les obligataires fournissent seulement le *fonds de roulement*.

III. — **Rémunération du capital.**

ÉTABLISSEMENT DU BILAN

Les intérêts à servir chaque année aux obligations constituent, pour toute entreprise, une charge à laquelle celle-ci ne peut se soustraire que par la liquidation, c'est-à-dire par l'abandon à ses créanciers de tout ce qu'elle possède. Ces *intérêts*, fixes, constituent la rémunération du capital-obligations.

Les *dividendes* que touchent les actions sont variables et fixés chaque année par l'Assemblée générale des actionnaires, sur la proposition du Conseil d'administration. Ils sont calculés d'après le *bilan annuel*, qui met en parallèle, d'une part les sommes dues, c'es-à-dire le *passif*, d'autre part tous les biens meubles et immeubles qui constituent l'*actif*.

On ne peut se rendre compte de la situation industrielle d'une entreprise qu'en groupant au bilan les différents termes dans quelques chapitres principaux qui sont :

I. A l'actif :

1° Les valeurs immobilisées ;
2° Les valeurs réalisables, les espèces et les valeurs disponibles.

II. Au passif :

3° Les engagements sociaux ;
4° Les engagements envers les tiers.

1° Les *valeurs immobilisées* comprennent toutes les installations de premier établissement ; après la construction d'une usine, c'est la somme totale des dépenses de premier établissement ; après un achat, c'est la somme payée, diminuée de la valeur des approvisionnements.

Dès que les bénéfices le permettent, les amortissements pratiqués viennent en déduction des valeurs immobilisées. Dans un grand nombre de Sociétés métallurgiques françaises, fort sagement administrées, les usines ne figurent plus que *pour mémoire* dans l'actif immobilisé.

2° Les *valeurs réalisables* comprennent tous les approvisionnements et toutes les matières en cours de fabrication. Il faut y joindre les créances dont le recouvrement n'est pas douteux.

A quel prix convient-il de porter les approvisionnements et les matières en cours de fabrication ? Deux systèmes sont ici en présence. Dans l'un, toutes les matières sont estimées à leur *prix de revient réel ;* dans l'autre, elles le sont au *cours du jour.*

Au point de vue purement industriel, la première manière de faire est certainement plus rationnelle et donne une idée beaucoup plus exacte des véritables profits et pertes industriels. Par contre, en cas de baisse des métaux, elle attribue aux matières une valeur supérieure à la valeur marchande, et le capital effectivement réalisable peut être inférieur à la valeur d'estimation.

Le second système, en raison même de la variabilité des cours, fait apparaître, dans les moments de hausse, des bénéfices industriels exagérés, alors que, dans la baisse, la situation industrielle semble beaucoup plus mauvaise qu'elle ne l'est en réalité. On peut

parer à ces inconvénients en créant une *réserve spéciale* qu'on fait varier suivant les cours plus ou moins hauts du métal.

Dans les usines qui n'ont qu'un faible roulement de matières, peu importe la manière dont les évaluations sont faites. C'est le cas de la plupart des usines à fonte, des forges et des aciéries, où les produits marchands ne s'accumulent pas en général en grande quantité. Quand il s'agit d'usines à cuivre, ou à plomb, qui ont des stocks de minerais, de lingots, les variations du prix du métal se traduisent d'un jour à l'autre par d'énormes différences dans le total des valeurs réalisables.

3° Les *engagements sociaux* sont constitués par la dette de la Société envers les actionnaires qui ont apporté le capital social. On peut aussi considérer comme tels, les réserves et les amortissements, qui sont des engagements de la Société envers elle-même. C'est là un *passif non exigible*.

4° Les *engagements envers les tiers* comprennent toutes les créances des tiers sur la Société. Certains sont à court terme, par exemple les achats, les salaires non encore soldés ; d'autres sont à plus ou moins long terme, par exemple le remboursement des obligations ou des emprunts contractés d'autre manière. Tous font partie du *passif exigible*.

Le bilan montrant la situation financière d'un établissement métallurgique s'établit alors comme suit :

ACTIF	PASSIF
1° *Valeurs immobilisées.* — Terrains, usines, matériel et outillage, et, à l'origine, frais de constitution et frais généraux d'établissement.	3° *Engagements sociaux* (passif non exigible). — Capital social. — Réserves et amortissements.
2° *Valeurs réalisables ou disponibles.* — Minerais, combustibles, marchandises en magasins, produits en cours de fabrication et produits finis. — Débiteurs divers, papiers de commerce, espèces en caisse.	4° *Engagements envers les tiers* (passif exigible). - *a*) à long terme : obligations. — *b*) à court terme : banquiers, marchés en cours, créanciers divers.
	5° *Profits et pertes.*

La somme portée au chapitre *Profits et Pertes* est simplement la différence entre les chapitres I et II de l'actif, et les chapitres III et IV du passif. Il y a *gain*, si l'actif est supérieur au passif ; il y a *perte*, dans le cas contraire.

C'est sur le gain qu'on distribue le *dividende* aux actionnaires, après prélèvement des *réserves* et des *amortissements* décidés par l'Assemblée générale.

On voit immédiatement que le *fonds de roulement*, qui appartient en propre à l'entreprise, est seulement la différence entre le total des *valeurs réalisables ou disponibles* et celui des *engagements envers les tiers*. Quand les engagements à court terme atteignent une somme voisine des valeurs réalisables, l'entreprise est à la merci de ses créanciers et peut être amenée dans un court délai à la liquidation.

On ne saurait trop recommander d'imiter la prudence qu'ont toujours montrée la plupart des Sociétés métallurgiques françaises. En trente années environ, la Société des aciéries de la marine à Saint-Chamond, s'est créé un fonds de roulement de 25 563 000 francs, qui lui appartient entièrement, et qui représente une valeur de 640 francs par action nominale de 500 francs.

Une situation financière comparable se retrouve également dans quelques autres Sociétés. C'est ainsi que le fonds de roulement appartenant aux actionnaires, avec des installations entièrement amorties, représente, en 1901, par action nominale de 500 francs, 600 francs aux Aciéries du Nord et de l'Est, 1 130 francs aux Forges et Aciéries de Huta-Bankowa, et 1 620 francs aux Aciéries de Firminy.

IV. — **Trusts et syndicats de vente.**

CARACTÈRES DES ASSOCIATIONS DE PRODUCTION ET DE VENTE

Le prix des métaux varie suivant l'offre et la demande, mais, plus que dans toute autre industrie, les oscillations des cours sont amples et fréquentes. De plus, l'importance des marchés qui portent toujours sur de gros tonnages, et le nombre relativement faible des clients, donnent à ces oscillations un caractère particulièrement redoutable.

Dans les années prospères, les anciennes usines augmentent leur puissance de production, de nouvelles usines se créent, et bientôt les débouchés deviennent insuffisants pour absorber les métaux fabriqués. La surproduction amène un effondrement des prix qu'ac-

centue encore la nécessité, pour certaines usines, de se procurer des disponibilités en réalisant leurs stocks à bref délai. On a vu les fontes du Cleveland vendues 45 francs la tonne en 1895, atteindre 88 francs en 1900, pour retomber bientôt après, à la fin de 1901, au voisinage de 50 francs. Les fers marchands qui valaient 28 francs les 100 kilogrammes en 1900, ne se vendaient plus, un an après, que 15 à 17 francs. Dans le même temps, le cours du plomb passait de 50 francs les 100 kilogrammes à moins de 35 francs. Quant au cuivre et au zinc, leurs variations de prix sont encore plus amples : la tonne de cuivre quelquefois cotée 1 200 francs atteint parfois 2 000 francs [1], et, de même, le cours du zinc varie presque du simple au double, passant en quelques mois de près de 800 francs la tonne à 500 et même à 400 francs.

La question des cours et des débouchés est ainsi la plus grave que les Sociétés métallurgiques aient à envisager, et l'on conçoit que, dans tous les pays, les métallurgistes aient étudié les mesures à prendre pour régler la production et le prix des métaux.

En Angleterre, l'amour de l'indépendance individuelle est resté plus fort que le besoin d'union, et jusqu'à présent, même dans les moments des plus fortes baisses, les usines n'ont pas tenté de se rapprocher les unes des autres.

Dans les autres pays au contraire, des solutions diverses ont prévalu, suivant le génie de chaque peuple, son régime politique et le degré d'avancement de son industrie. Elles peuvent se ramener à deux types principaux qui sont : les *trusts* et les *syndicats de vente*.

Trusts américains. — On se rappelle la tentative malheureuse faite en France par Secrétan il y a quelque vingt ans, pour maintenir le prix du cuivre. C'était une idée bien faite pour séduire les métallurgistes américains qui l'ont récemment reprise en constituant, avec les principales mines de cuivre, un vaste syndicat ou *trust*.

Le *trust américain* est la conséquence logique de la théorie unioniste poussée à l'extrême. Il s'applique à une certaine catégorie de marchandises dont il s'agit de maintenir les prix. Il est, par rapport

[1] Les cours du cuivre ont graduellement baissé de £ 73 à £ 68 dans le premier semestre de 1901 et de £ 68 à £ 64 entre juillet et octobre. Ils ont quelque peu remonté en octobre et en novembre, puis ils se sont effondrés à £ 66 au 25 novembre et à £ 49 au 31 décembre, soit une baisse de £ 18 ou 450 francs par tonne en moins de six semaines.

aux Sociétés qui se partagent la production de ces marchandises, ce que chaque Société est par rapport à ses actionnaires.

Le trust du cuivre a d'abord réussi à maintenir les cours au voisinage de 1 800 francs la tonne. Mais de nouvelles mines se sont ouvertes; d'autres, refusant d'entrer dans le syndicat, ont profité des hauts cours pour augmenter leur production. Le trust est alors devenu impuissant pour absorber des offres supérieures aux besoins des consommateurs, et l'effondrement des cours n'a pas tardé à se produire. En six semaines, la baisse a été de 450 francs par tonne. Il ne semble donc pas que jusqu'à présent cette nouvelle tentative d'accaparement des cuivres ait donné un heureux résultat.

Presque à la même époque, se constituait un autre trust plus grand encore, englobant à peu près toute la production du fer et de l'acier aux États-Unis.

En 1896, un premier groupement d'usines avait donné lieu à ce qu'on appelait la « *Carnegie-Rockfeller Combination* ». Par cette combinaison M. Rockfeller affermait pour cinquante ans la presque totalité des mines de fer des lacs Supérieurs à la *Société Cargenie et C*[le], dont les hauts fourneaux de Pittsburg et de Rankin produisaient annuellement plus de trois millions de tonnes de fonte. Cette production formidable, supérieure à celle de la France entière, n'était cependant pas même suffisante pour alimenter les colossales aciéries de Homestiad, appartenant à la même ferme. On estimait à deux milliards le capital total de la nouvelle Société.

Dans le même temps, d'autres trusts concurrents se formaient et s'apprêtaient à résister. Le principal dirigé par M. Pierpont Morgan représentait un capital de dix-huit cents millions. La lutte semblait devoir être fort vive, lorsque, en 1901, on apprit avec étonnement que M. Carnegie traitait avec M. Morgan et quelques autres trusts. Toutes ces entreprises, rachetées par une entreprise nouvelle, constituaient alors le plus grand trust qui ait jamais existé, au capital de 5 milliards et demi de francs. A lui seul, M. Carnegie était propriétaire de 54 p. 100 du capital de la Compagnie.

La réalisation de groupements si gigantesques n'est guère possible qu'aux États-Unis. Là seulement le régime politique est assez libéral pour ne pas prendre ombrage de ces organisations formidables qui créent des Etats dans l'État. L'énorme accumulation des capitaux

du trust des aciéries constitue un premier danger; qu'on se représente en outre la puissance que donne à une si grande compagnie la mise en action de 600 000 ouvriers, la possession d'un grand réseau de chemin de fer et de 217 navires.

Au point de vue de la production, la formation des trusts présente au contraire de nombreux avantages. A la réduction des frais généraux vient s'adjoindre l'utilisation au mieux des conditions particulières et locales des usines. Ici, on concentre la production de la fonte, là, la fabrication des rails, ailleurs, les laminoirs à tôle travaillent d'une manière intensive. On fait chômer certains ateliers pour augmenter la production dans d'autres. Celle-ci est d'ailleurs réglée uniquement par les besoins, et, quant au prix de vente, on le fixe sans autre souci que de ne pas écarter les acheteurs par de trop grandes exigences.

Cartells allemands et Comptoirs français. — En Allemagne et en France, les solutions appliquées pour empêcher la surproduction et tenir les cours suffisamment hauts ont été moins radicales. Toutes ont un trait commun, c'est que chaque Société conserve l'autonomie de son exploitation technique. Il n'y a d'entente que pour la production et pour la vente.

Les *cartells* allemands apportent le minimum de restriction dans la liberté individuelle, mais ils supposent de la part de leurs adhérents la plus grande loyauté. Ils se proposent de prévenir une concurrence désordonnée par une entente solidaire destinée à fixer des prix avantageux. Les diverses usines prennent l'engagement de ne par produire au delà d'une certaine quantité déterminée, et de ne pas vendre au-dessous d'un certain cours fixé. Toute transgression à cette règle entraîne pour les vendeurs des pénalités importantes.

Les *syndicats de vente*, en France, concentrent toute la vente des produits disponibles. Le *Comptoir* est un office commercial commun aux diverses exploitations techniques. Le comité directeur répartit les commandes dans une proportion fixée d'avance pour les diverses établissements. A côté du *Comptoir métallurgique de Longwy*, créé il y a plus de vingt ans, pour la vente des fontes d'affinage et de moulage, se sont constituées, plus récemment, d'autres Sociétés analogues : le *Comptoir des aciers*, le *Comptoir des poutrelles*, le

Comptoir des tôles et larges plats et le *Comptoir des ressorts de carrosserie*.

Les opérations des Comptoirs sont basées sur cette conception : « Le marché intérieur doit être réglé de telle sorte que la restriction « volontaire de la production, combinée avec l'exportation en masse « de l'excédent disponible, prévienne l'avilissement du prix de « vente. »

L'organisation qui met ainsi en face des acheteurs un seul vendeur, pouvant régler à sa guise les prix et les quantités de produits à mettre en consommation, est fort discutable. En fait cependant, les comptoirs métallurgiques français semblent avoir rendu jusqu'à présent des services certains, en s'efforçant, par des marchés à long terme, de prévenir les hausses aussi bien que les baisses trop rapides, les unes et les autres si préjudiciables aux acheteurs [1].

I. — *Tableau des immobilisations et des amortissements de quelques usines.*

SOCIÉTÉS MÉTALLURGIQUES	DATE de la constitution.	CAPITAL social.	IMMOBILISATIONS	AMORTISSEMENTS		DATES
				Totaux.	Pour cent des capitaux immobilisés	
		mille fr.	mille francs	mille fr.	p. 100.	
Forges et Aciéries de la Marine	1871	20 000	58 400	49 500	93	31 déc. 1900
Aciéries de St-Étienne.	1854	4 000	»	»	100	30 juin 1901
Forges et Aciéries de Firminy.	1867	3 000	»	»	100	30 juin 1901
Forges et Aciéries du Nord et de l'Est . .	1881	12 000	19 000	13 300	70	30 juin 1901
Forges d'Alais. . . .	1874	9 000	21 700	12 700	58	31 déc. 1900
Aciéries de Longwy .	1880	20 000	38 000	15 000	40	1er mai 1901
Aciéries de France. .	1881	10 000	30 700	16 000	52	30 juin 1901
Aciéries de Micheville.	1866	11 000	30 000	7 400	25	30 juin 1901
Forges de Trignac . .	1890	8 000	12 600	»	»	31 déc. 1900
Forges et Aciéries de Huta-Bankowa (Pologne russe). . . .	»	6 300	»	»	100	30 juin 1901
Hauts Fourneaux de Toula (Russie centrale).	1896	»	13 700	»	»	30 juin 1901
Cie française des métaux	»	25 000	27 000	6 850	25	30 juin 1901

[1] Les trois tableaux suivants font connaître pour quelques usines métallurgiques : 1° les immobilisations et les amortissements ; 2° le fonds de roulement ; 3° le bilan d'une aciérie.

II. — *Tableau du fonds de roulement de quelques usines.*

SOCIÉTÉS MÉTALLURGIQUES	CAPITAL social.	FONDS DE ROULEMENT		PARTIE DU FONDS DE ROULEMENT		FONDS de roulement. Total.	DATES
		Industriel.	Commercial [1].	Appartenant aux actionnaires [2].	Constituée par des obligations.		
	mille francs.	mille francs.	mille francs.	mille francs.	mille francs.	mille francs.	
Forges et Aciéries de la marine . . .	20 000	19 200	6 300	25 500	»	25 500	31 décembre 1900.
Aciéries de Longwy	20 000	5 400	— 600	3 600	1 100	4 700	1er mai 1901.
Aciéries de France	10 000	3 900	3 300	— 1 200	8 400	7 200	30 juin 1901.
Forges d'Alais	9 000	3 100	200	1 000	2 300	3 300	31 décembre 1900.
Forges et Aciéries du Nord et de l'Est.	12 000	2 500	13 400	15 900	»	15 900	30 juin 1901.
Aciéries de Micheville	11 000	4 000	— 1 300	— 6 150	8 850	2 700	30 juin 1901.
Forges de Trignac	8 000	3 500	900	— 1 200	5 600	4 400	31 décembre 1900.
Forges et Aciéries de Firminy. . . .	3 000	4 600	5 100	9 700	»	9 700	30 juin 1901.
Forges et Aciéries de Huta-Bankowa (Pologne russe)	6 300	3 700	10 600	14 300	»	14 300	30 juin 1901.
Hauts Fourneaux de Toula (Russie) .	7 500	4 500	— 3 600	— 1 340	2 240	900	30 juin 1901.
Cie française des métaux	25 000	18 300	5 400	7 400	16 300	23 700	30 juin 1901.

[1] Le signe — placé devant les chiffres du fonds de roulement commercial signifie que les dettes exigibles, autres que les obligations, sont supérieures aux sommes dues par les débiteurs.

[2] Le signe — placé devant les chiffres du fonds de roulement appartenant aux actionnaires, signifie que les obligations n'ont pas seulement été utilisées pour la constitution du fonds de roulement, mais que la somme placée derrière le signe — a été prélevée sur les obligations pour le fonds de premier établissement, ou a servi à compenser des pertes. — Les valeurs réalisables et disponibles sont alors inférieures au passif exigible.

III. — Exemple d'un bilan d'une société métallurgique

Bilan au 30 juin 1901 de la Compagnie des Forges et Aciéries de la Marine.

ACTIF

I. Valeurs immobilisées	54 032 000 fr.	
A déduire : amortissements	50 059 000 fr.	
Reste		3 973 000 fr.
II. Valeurs réalisables et disponibles		37 443 000 fr.
Total de l'actif		41 416 000 fr.

PASSIF

III. Engagements sociaux	24 875 000 fr.
IV. Engagements envers les tiers	11 880 000 fr.
V. Profits et pertes	4 661 000 fr.
Total du passif	41 416 000 fr.

Sur la proposition du Conseil d'administration, l'Assemblée générale décide pour les bénéfices de l'exercice la répartition suivante :

Bénéfices distribués :

Dividende 65 fr. par action	2 500 000 fr.	
Part des administrateurs et allocations à la Direction et au personnel administratif	663 000 fr.	
		3 163 000 fr.
Amortissements sur travaux neufs		1 490 000 fr.
Reste à reporter au compte profits et pertes		8 000 fr.
Total du compte profits et pertes		4 661 000 fr.

En réalité, comme il a déjà été prélevé sur le produit net 851 000 francs pour l'amortissement statutaire du cinquième des travaux neufs effectués dans l'année, le total des amortissements de l'année s'élève à 2 371 000 francs.

CHAPITRE III

TRAVAIL

I. — Organisation générale du travail.

ORGANISATION D'UNE SOCIÉTÉ MÉTALLURGIQUE

Le *Conseil d'administration*, nommé par les actionnaires pour gérer les intérêts de la Société, ne peut fonctionner d'une manière permanente. Il se réunit une fois, deux fois par mois, pour prendre toutes les décisions importantes; mais l'exécution de celles-ci est confiée soit à un *Administrateur délégué*, soit à un *Directeur général*, auxquels le Conseil donne des pouvoirs plus ou moins étendus.

C'est au *Directeur général* à pourvoir à l'organisation de tous les services de l'entreprise. Achats de minerais, de combustibles, ventes des produits, services de la fabrication, comptabilité générale sont placés sous sa haute direction, et seul, dans les limites des pouvoirs qui lui sont confiés, il a la responsabilité de la bonne marche de l'entreprise.

Dans les affaires métallurgiques importantes, les divers services se répartissent en trois groupes dont les chefs relèvent du Directeur général. Ce sont :

a) Les services des diverses usines ou services techniques ;

b) Le service des ventes et des marchés ;

c) Le service financier et la comptabilité générale.

Il y a lieu de s'occuper ici seulement de l'organisation du travail dans les services techniques et en particulier dans les services de fabrication.

ORGANISATION DES SERVICES D'UNE USINE

Un établissement métallurgique est toujours sous la direction d'un *Directeur d'usine*, souvent désigné sous le nom d'*Ingénieur prin-*

cipal, et qui est sous les ordres du Directeur général de la Société. En dehors des *services proprement dits de fabrication*, l'usine comprend un *service de magasin* ou *des marchandises*, chargé de l'entretien et de la délivrance des matières premières et des approvisionnements.

De plus, pour mettre en évidence les résultats de fabrication et établir le prix de revient, fonctionne, à côté du Directeur, un *bureau de comptabilité industrielle*.

Les divers services de l'usine forment ainsi eux-mêmes trois groupes comprenant :

1° Le magasin ou service des marchandises ;
2° Les diverses services de la fabrication ;
3° Le service de la comptabilité industrielle.

1° Magasin ou service des marchandises. — Le magasin tient un compte exact de tous les stocks de minerais, de combustibles, des marchandises de toutes sortes, des produits marchands. Il délivre aux services de la fabrication toutes les matières dont ceux-ci ont besoin, en échange d'un *bon* signé par le chef du service.

A la fin de chaque mois, un état dressé par service et sur lequel les marchandises sont réparties par commandes, indique, en quantités et en prix, les matières employées dans les diverses fabrications. Jointes aux feuilles de paye, ces *feuilles de magasin*, transmises à la comptabilité, permettent d'établir le prix de revient par service et par fabrication.

2° Services de la fabrication. — Le nombre des services de la fabrication varie suivant l'importance des usines et la nature des produits marchands. Dans une petite usine à plomb, à antimoine, où tout se passe dans un seul atelier, un *chef de fabrication*, en même temps *Directeur de l'usine*, suffit amplement à assurer à la fois le grillage, la fusion des minerais et l'affinage du métal produit. De même dans un moulin à or de 40 à 50 pilons, les opérations successives de l'amalgamation aux bocards et de la cyanuration des minerais broyés et amalgamés (tailings), par suite même de leur simplicité, n'exigent souvent qu'un seul Ingénieur d'usine.

Le cas le plus compliqué est celui d'une *grande usine à fer* traitant directement des minerais et livrant au commerce des produits plus ou moins finis. Chaque atelier a l'importance d'une véritable usine, et est sous la direction d'un *Ingénieur chef de service*, entièrement responsable des fabrications dont il a la charge. On trouve des chefs de services distincts pour la fabrication de la fonte (service des hauts fourneaux), la fabrication du fer soudé (service du puddlage), la fusion de l'acier (service des aciéries), la grosse forge, le laminage des tôles et des profilés, etc... Si l'usine comporte des fabrications spéciales, telles que blindages, canons, bandages de roues de chemins de fer, ressorts, essieux, etc., un ou plusieurs de ces ateliers constituent un service spécial. Quelquefois l'aciérie comporte elle-même plusieurs services distincts, par exemple la fusion sur sole au four Martin-Siemens, la fabrication de l'acier par le procédé Bessemer, la fabrication des moulages d'acier. Le point important est que chaque ingénieur ait un service bien net et bien distinct, où il ait seul la responsabilité des fabrications.

A côté de ces services de fabrication proprement dits, il faut encore citer les laboratoires d'analyses chimiques, les ateliers d'essais mécaniques, les services d'entretien et de réparations des bâtiments, des machines, des appareils électriques, le service des manutentions et des transports intérieurs. Pour montrer l'importance de tels services, il suffit de dire qu'aux usines du Creusot, le laboratoire effectue par an plus de 150 000 dosages, et que le service des transports intérieurs met en feu, chaque jour, 10 locomotives à voie normale, sans compter les petites locomotives d'ateliers.

3° Comptabilité industrielle. — Il ne suffit pas de fabriquer bien et beaucoup, encore faut-il que les produits marchands, lingots, pièces de forge, profilés, etc., soient obtenus à un prix de revient inférieur au prix de vente. C'est au service de la *Comptabilité industrielle* qu'il appartient de déterminer le *prix de revient* des diverses fabrications, produits finis ou seulement produits intermédiaires. Il dispose à cet effet des *feuilles de magasin* avec la répartition des minerais, combustibles, marchandises de toutes sortes consommés par les différents services, et des *feuilles de paye* où sont portés tous les traitements et salaires.

PRIX DE REVIENT

L'ensemble des dépenses comporte deux classes de frais dont l'influence sur le prix de revient est directement inverse.

Certaines dépenses sont *rigoureusement*, ou du moins *approximativement proportionnelles* au poids du produit fabriqué; elles constituent les *frais directs* ou *spéciaux*.

Il en est d'autres qui *varient peu* ou même *pas du tout* avec le chiffre de la production, ce sont les *frais fixes* ou *généraux*. La part de ces frais est d'autant plus faible dans le prix de revient que la production est plus considérable, et, de ce fait, le prix de revient a une tendance à baisser dans les années prospères.

Frais directs ou spéciaux. — Les frais directs ou spéciaux comprennent les *matières premières* et les *frais de fabrication*.

La *consommation des matières premières*, telles que minerais, fondants, réactifs divers est rigoureusement proportionnelle au poids du métal obtenu. L'ensemble des matières premières nécessaires pour la fabrication d'une tonne du produit est désigné sous le nom de *mise au mille*. C'est ainsi que, par tonne de fonte, la mise au mille est en Lorraine de plus de trois mille kilogrammes de lit de fusion, alors qu'elle est inférieure à 2 000 kilogrammes dans les hauts fourneaux qui traitent les minerais de fer riches d'Espagne et d'Algérie.

Dans la fabrication des fers marchands avec des lingots d'acier, la mise au mille est de 1 100 à 1 200 kilogrammes, elle dépasse 1 400 kilogrammes dans la fabrication des tôles. Quelle que soit d'ailleurs l'intensité de la production des hauts fourneaux ou des laminoirs, la mise au mille dans l'un et l'autre cas reste très sensiblement constante.

Dans les *frais de fabrication* rentrent les consommations de combustibles, la main-d'œuvre, certains réactifs, l'entretien des fours et des divers appareils, les consommations d'énergie mécanique ou d'énergie électrique. Ce sont là des dépenses qui, en réalité, ne sont pas exactement proportionnelles à la production.

Que l'activité d'un atelier de forge ou de laminage soit plus ou moins grande, les fours de réchauffage consomment à peu près la même quantité de charbon par vingt-quatre heures.

On peut dire par suite : *La part du combustible dans le prix de revient diminue quand la production augmente.*

C'est d'ailleurs une loi générale en métallurgie, que sont venues confirmer les faibles consommations (900 et même 800 kilogrammes de coke par tonne de fonte produite) des grands hauts fourneaux américains récemment mis en feu.

En ce qui concerne la main-d'œuvre, l'influence de la variation de production est beaucoup moins nette. Si, dans un atelier en marche normale, on ralentit la production, le même personnel est cependant nécessaire et la part de la main-d'œuvre augmente dans le prix de revient. Si, au contraire, on veut faire produire davantage, les augmentations de salaires qu'il faut accorder, tendent à maintenir la main-d'œuvre au même taux par tonne, ou même l'augmentent dans une notable proportion. La pratique industrielle montre nettement le principe suivant :

Le chiffre de la main-d'œuvre dans le prix de revient est minimum dans les années d'activité moyenne ; il augmente dans les années prospères aussi bien que dans les années de crise métallurgique.

Frais fixes. — En dehors des dépenses spéciales faites en vue d'une fabrication déterminée, il y a d'autres frais qui restent sensiblement les mêmes, quelle que soit la production. On les désigne pour cette raison sous le nom de *frais fixes* ou encore de *frais généraux*, parce qu'ils s'appliquent à l'ensemble des fabrications.

Dans cette catégorie rentrent les *frais généraux d'atelier*, les *frais généraux d'usine*, les *frais généraux de Société*. Tous augmentent naturellement un peu dans les moments de grande activité métallurgique, mais ils donnent dans le prix de revient des chiffres d'autant plus bas que la production est plus grande.

Les *frais généraux d'atelier* comprennent les traitements des ingénieurs et employés de l'atelier, ainsi que toutes les dépenses qui ne peuvent pas être imputées à un produit spécial.

Dans les *frais généraux d'usine* rentrent toutes les dépenses de la Direction, du service de la Comptabilité, les impôts, les assurances de toutes sortes, les indemnités, caisses de secours, caisses de retraites, etc.

Enfin les impôts sur les actions, les obligations, les frais de direc-

tion générale, d'administration, les dépenses du service des ventes et de la comptabilité générale, etc., constituent les *frais généraux de Société*.

Si l'usine ne fabrique qu'un seul produit, on répartit la somme de tous ces frais généraux sur l'ensemble de la production en divisant par le tonnage total. On a ainsi les frais généraux qui interviennent dans le prix de revient de la tonne.

Le plus souvent, ces frais sont répartis proportionnellement aux prix de revient des produits fabriqués; la tonne du produit marchand supporte ainsi une quote-part d'autant plus grande que son prix de revient est plus élevé. C'est d'ailleurs une manière de faire très juste, car les produits chers, passant par un grand nombre d'ateliers, exigent beaucoup de soin, et donnent lieu à beaucoup plus de frais généraux que les produits à bon marché.

Dans la pratique courante des usines à fer et des aciéries, on tient compte des frais généraux en ajoutant 10 p. 100 aux prix de revient des produits finis préalablement établis sans frais fixes. L'expérience montre que le total des frais généraux ainsi calculés couvre largement l'ensemble des frais généraux réels.

Prix de revient complet. — Le prix de revient ainsi obtenu est encore incomplet; il ne tient compte ni des dépenses faites en frais de premier établissement qu'il faut couvrir par des amortissements, ni des intérêts qu'il faut servir au fonds de roulement, quand celui-ci est formé par des obligations.

Généralement, on fait entrer dans les frais généraux, pour être réparti de même, l'*intérêt du fonds de roulement* calculé à 5 p. 100; souvent, quand la charge réelle des emprunts est plus élevée, il convient de faire entrer dans les frais généraux le chiffre réel des intérêts servis à la dette.

Il reste enfin à faire figurer au prix de revient un certain chiffre correspondant aux *amortissements*. Quand une commande nécessite un outillage spécial, il est de règle d'amortir cet outillage par cette seule commande. En ce qui concerne le gros outillage, les machines, les bâtiments, qu'on amortit en général en moins de dix ans, la somme annuelle correspondant à un atelier est ajoutée aux frais généraux d'atelier et répartis de la même manière.

Le prix de revient complet comprend alors les termes suivants :

a) Matières premières;

b) Frais de fabrication;

c) Frais généraux;

d) Intérêt du fonds de roulement;

e) Amortissements.

Quand un marché se présente à un prix inférieur au prix de revient total, mais supérieur à la somme des trois premiers termes, il est en général plus avantageux de l'accepter que de laisser chômer les ateliers. Si faible que soit, en effet, la différence avec le prix de vente, elle constitue cependant un bénéfice brut, qui vient en déduction du total des intérêts et des amortissements.

C'est ce qui explique que les usines qui ont déjà amorti leur outillage et leur matériel, et qui n'ont aucune dette, peuvent prendre des commandes à des prix que ne sauraient aborder des usines récemment créées. De là résulte la principale difficulté que rencontrent les nouvelles usines pour prendre place sur le marché.

II. — **Modes d'application du travail.**

DIVERSES MANIFESTATIONS DU TRAVAIL

Quelque considérables que soient les gisements métallifères d'un pays, ils ne deviennent pour celui-ci une source de richesses effectives, que le jour où l'industrie métallurgique, aidée par l'industrie des mines, les transforme en produits directement utilisables. Cette *mise en valeur* des richesses naturelles ne peut se faire que par le *travail.*

On a récemment découvert en Lorraine, dans la région de Briey, des gîtes de minerai de fer fort étendus, sur lesquels on élève tout de suite et sans hésitation de grandes usines outillées à la manière moderne et appliquant les méthodes de travail les plus perfectionnées. C'est un cas un peu spécial; le plus souvent, le développement de l'industrie sidérurgique, dans un district déterminé, ne procède pas ainsi brusquement, et un long temps s'écoule parfois entre la découverte des gîtes et leur mise en valeur.

Chez les peuples anciens, et actuellement encore dans les pays

sans moyens de communication, le traitement des minerais de fer est extrêmement simple. Dans un bas foyer, à côté du gîte, le minerai est fondu avec du charbon de bois fabriqué dans la forêt voisine. Minerai, charbon, sont apportés à la forge à dos d'hommes ou à dos de mulets; le fer produit est emporté de même. La fabrication est aussi une opération à peu près purement manuelle; l'ouvrier fondeur, avec un outillage qu'il a créé lui-même, travaille la loupe, la soude. Il peut être plus ou moins habile; il produit du fer, diverses qualités d'acier. L'observation des faits lui a montré la meilleure manière d'opérer, mais c'est surtout sa force musculaire qui est en jeu.

Le *travail manuel* est là l'élément principal de la fabrication, il constitue presque la seule dépense dans le prix de revient du fer obtenu. L'ouvrier dirige son travail comme il l'entend, de lui seul dépend le succès de l'opération. C'est ainsi que les choses se passaient, au commencement du XIXe siècle, dans les forges catalanes des Pyrénées, dans les forges styriennes et carinthiennes des Alpes autrichiennes, en Suède, et dans tous les pays renommés par leurs fers d'excellente qualité. Elles se passent encore de même dans certaines régions de la Chine, du Brésil, de l'Afrique centrale, loin de la côte et des chemins de fer.

Que l'on suive maintenant la transformation des procédés métallurgiques, au XIXe siècle, dans une usine à fonte et à fer. Les hauts fourneaux s'agrandissent successivement : ils ont d'abord 8 à 10 mètres ; ils dépassent, à la fin du siècle, 20 et 25 mètres. La production de la fonte double, triple par fourneau, et c'est à peine si le personnel est augmenté. Aux anciens fourneaux à poitrine ouverte, où le fondeur travaillait constamment dans le creuset pour en extraire les matières mal fondues, succèdent les fourneaux à creuset fermé, où le travail manuel du fondeur ne peut même plus s'exercer.

Pour que le haut fourneau se modifie ainsi, il faut une intervention autre que celle de l'ouvrier fondeur. Les matières fondent, mais à condition que le mélange des minerais chargés, le *lit de fusion* comme on l'appelle, ait été convenablement calculé.

Au travail manuel diminuant d'importance vient s'ajouter le *travail intellectuel* des ingénieurs. Ce n'est plus surtout de l'habileté

manuelle du fondeur que dépend la réussite de l'opération métallurgique; seuls, les calculs de l'ingénieur peuvent assurer la bonne marche des appareils.

Dans la transformation de la fonte en fer et en acier, l'intervention du travail intellectuel ne s'est pas fait sentir d'une manière moins efficace. Au four à puddler, où l'ouvrier brasse péniblement le mélange de la fonte fondue et des oxydes de fer, la qualité du fer obtenu dépend à peu près exclusivement du travail manuel et de l'habileté professionnelle de l'ouvrier puddleur. Au contraire, dans les procédés récents de fabrication du fer et de l'acier par la fusion au four à réverbère Martin-Siemens ou par l'affinage de la fonte au convertisseur Bessemer, les ouvriers des fours ont un rôle beaucoup plus secondaire. Ils n'ont pour ainsi dire qu'à regarder l'opération, dont le résultat est fixé d'avance par le travail des ingénieurs.

Ces deux manifestations du travail, *efforts musculaires* constituant le travail manuel, et *direction intelligente* due au travail intellectuel, seraient cependant à elles deux impuissantes pour constituer une grande œuvre métallurgique, s'il ne venait s'y ajouter une troisième manifestation, le *travail antérieur accumulé* sous la forme du *Capital*.

III. — **Travail intellectuel.**

CHOIX ET RÉMUNÉRATION DU PERSONNEL DIRIGEANT

Les individualités, dont les efforts intelligents sont groupés pour assurer la bonne marche d'une usine métallurgique, doivent présenter de multiples qualités. Ce n'est pas assez pour les directeurs, les ingénieurs, même pour les contremaîtres, de posséder les *connaissances scientifiques et techniques* très étendues qui leur sont nécessaires pour choisir les appareils métallurgiques appropriés à l'élaboration du métal, appliquer au mieux les méthodes de traitement convenables, et contrôler l'installation des puissantes machines que l'industrie métallurgique met en œuvre.

Ce rôle technique et scientifique n'est peut-être que la partie la plus facile de leur tâche. Pour orienter les fabrications dans un sens convenable, pour créer certains produits spéciaux classant l'usine

en bonne place sur le marché, pour trouver des débouchés nouveaux, il leur faut posséder des notions indispensables qu'ils ne peuvent acquérir que dans l'étude de l'*économie industrielle*.

Enfin dans les relations entre le capital et le travail proprement dit, ils ont à appliquer les principes d'*économie sociale*, seuls susceptibles de faciliter la bonne harmonie entre les patrons et les ouvriers. L'art de conduire les hommes est plus difficile que celui de conduire les fours métallurgiques, et pour que l'ascendant des chefs ne soit pas promptement compromis, il faut que ceux-ci allient au tact, au jugement et à la moralité, une connaissance profonde de l'économie sociale.

Le choix du personnel d'une usine métallurgique est ainsi l'un des points les plus importants pour la réussite de l'entreprise. La principale préoccupation doit être de mettre chacun à la place qu'il peut occuper. Qu'on se garde de suivre les errements qui ont parfois, dès le début, entravé le développement d'usines dont les conditions économiques paraissaient cependant favorables. « Se forme-
« t-il une Compagnie pour faire valoir une concession de mines,
« chacun des intéressés songe plutôt à y placer quelqu'une de ses
« créatures qu'à y faire fructifier ses propres intérêts. L'un veut une
« place de directeur, l'autre celle de caissier; celui-ci un garde-maga-
« sin, celui-là un chef aux travaux. Et l'on n'a garde de se refuser à
« ces sortes de complaisances, parce que chacun croit y trouver son
« compte, sans s'imaginer que c'est à ses propres dépens; et, de cette
« manière, on peuple les travaux de gens inutiles, avant que de
« songer à se procurer des ouvriers intelligents[1]. »

Les grandes écoles de mines et d'arts industriels forment chaque année un grand nombre de jeunes gens qui assurent un excellent recrutement aux usines métallurgiques. Tous les pays d'Europe possèdent de telles écoles; l'enseignement technique, encore inconnu aux États-Unis il y a une trentaine d'années, y a fait récemment de grands et rapides progrès.

La rémunération du travail intellectuel consiste généralement, pour les ingénieurs et le personnel des employés et contremaîtres, en *appointements mensuels* ou *annuels fixes*. Dans la plupart des

[1] *Traité de la Fonte des Mines par le Feu du Charbon de Terre*, par M. de Gensanne, 1770.

usines, aux appointements proprement dits, s'ajoutent, en fin d'année, des *gratifications* ou des *parts de bénéfices*. C'est là une manière d'agir qui donne les meilleurs résultats. Il est toujours possible, dans un atelier métallurgique, d'intéresser les contremaîtres sur les quantités produites, les ingénieurs sur l'abaissement du prix de revient ou sur les bénéfices.

De tout temps, ce mode de rémunération s'est montré le plus efficace pour la bonne marche des entreprises. « Avez-vous trouvé un « homme tel qu'il vous le faut, » disait M. de Gensanne, en 1770[1], « ne vous contentez pas de lui donner des appointements honnêtes; « croyez-moi, accordez-lui en outre quelque portion sur le bénéfice « de l'entreprise, vous verrez bientôt ce que peut ce grand mobile « du genre humain, je veux dire l'intérêt. Il y a une grande diffé- « rence entre un homme qui est intéressé au jeu et celui qui n'en « est que simple spectateur. Fût-il la probité même, combien ne lui « échappe-t-il pas de petites attentions qui tourneraient toutes à « profit, et sur lesquelles on n'a rien à lui dire; sa conscience « même ne le lui reproche pas, parce que ce ne sont, pour ainsi « dire, que des hors-d'œuvre de son emploi et de son devoir. Il « ne faut que se lever un jour, un quart d'heure plus tôt qu'à l'ordi- « naire, pour apercevoir certains abus ou minuties, dont les suites « peuvent tirer à conséquence; et l'on fait qu'un homme qui y est « intéressé s'inquiète de tout, et que rien n'échappe à sa vigilance. « Au surplus, il convient de le laisser le maître, et tout ce qui « est relatif à l'entreprise doit lui être soumis ».

IV. — **Travail manuel.**

IMPORTANCE DE LA MAIN-D'ŒUVRE

Quand on entre dans un atelier de laminage de tôles récemment installé, on est frappé du peu d'efforts musculaires que les hommes ont à développer. Portée par des rouleaux, la tôle passe et repasse entre les cylindres, et il suffit de manœuvrer quelques leviers, pour que cette opération, si compliquée, se fasse d'une manière absolument indépendante des hommes affectés au train de laminoirs.

[1] *Loco citato.*

La tendance de plus en plus marquée, en métallurgie, est en effet de substituer autant que possible le travail des machines au travail des hommes. Il y a à cela plusieurs raisons. D'abord, pour une production intensive et à bon marché, il est indispensable de faire intervenir le travail rapide des machines ; en second lieu, au point de vue humanitaire, il est bon d'éviter aux ouvriers certains travaux pénibles qui peuvent être faits mécaniquement. C'est dans ce dernier ordre d'idées que des usines telles que les forges du Creusot, les forges de Pamiers, etc., ont fait autrefois des installations de puddlage mécanique destinées à supprimer la plus grande partie du travail musculaire de l'ouvrier puddleur.

Pour une production déterminée, la main-d'œuvre tend donc à diminuer, en même temps qu'elle a un travail moins pénible à accomplir. Par contre, l'augmentation constante de la production vient compenser, et au delà, cette diminution, et, finalement, le nombre total des ouvriers employés dans les usines va constamment en augmentant.

Si l'on consulte la statistique de l'industrie sidérurgique dressée en France par le service des mines, on constate que le nombre des ouvriers métallurgistes augmente d'une manière continue de 1840 à 1900, ainsi que la production individuelle par an et par ouvrier.

Pour une production de 350 000 tonnes de fonte en 1840, il n'y avait pas moins de 7 000 ouvriers attachés aux hauts fourneaux ; leur nombre est seulement doublé en 1900, pour une production de 2 700 000 tonnes. De même, en 1840, 20 000 ouvriers des forges donnent 235 000 tonnes de fer et d'acier, alors qu'en 1900, le personnel des forges et aciéries, avec 68 000 hommes, produit près de 2 millions de tonnes de fer et d'acier, ce qui fait passer le rendement par homme et par an de 13 tonnes en 1840, à 29 tonnes en 1900.

La différence ne ressort pas moins vive, si l'on met en parallèle un haut fourneau au coke en 1830 et un haut fourneau moderne. En 1830, les grands hauts fourneaux au coke produisent 6 à 7 tonnes de fonte par vingt-quatre heures ; ceux du pays de Galles atteignent 8 à 10 tonnes, et on cite quelques « hauts fourneaux de dimensions « extraordinaires donnant jusqu'à 15 tonnes de fonte par jour ». Avec un haut fourneau produisant au maximum 8 tonnes, le personnel ouvrier comprend : 1 fondeur, 4 hommes occupés à peser ou à mesurer

les charges, à les transporter et à les verser au gueulard, soit au total 5 hommes par vingt-quatre heures. La production par homme est de 0,800 t. par jour, et la main-d'œuvre intervient dans le prix de revient pour 1,25 fr.

Actuellement, peu de nouveaux hauts fourneaux produisent moins de 200 tonnes de fonte par vingt-quatre heures ; quelques-uns atteignent 500 tonnes. Le personnel d'un haut fourneau de 200 tonnes comprenant les fondeurs, les manœuvres à la coulée, les machinistes et chauffeurs, les chargeurs au gueulard, les chargeurs en bas et les rouleurs ne s'élève guère qu'à 60 hommes par poste. La production par homme est alors de 1,600 t. par vingt-quatre heures et la main-d'œuvre n'est plus que de 0,6 fr. par tonne produite. En soixante-dix ans, la quantité de main-d'œuvre par tonne de fonte a baissé de plus de la moitié de ce qu'elle était à l'origine. Actuellement, dans l'ensemble de l'industrie sidérurgique, il ne semble pas que la part afférente à la main-d'œuvre dépasse 15 p. 100 dans le prix de revient total des produits forgés et laminés. Elle est naturellement plus grande quand il s'agit de produits spéciaux à grand usinage, tels que canons, blindages, obus, bandages de roues, essieux, etc... Elle peut alors s'élever dans certains cas à 50 p. 100 du prix de revient total.

Ce n'est pas seulement par sa *quantité* que le travail manuel intervient dans le prix de revient. La *qualité* de la main-d'œuvre peut avoir une influence prépondérante sur la consommation des matières premières et des combustibles, et sur la capacité de production des ateliers.

Pourquoi tant d'usines à zinc, en apparence fort bien outillées, n'ont-elles donné que de si déplorables résultats ? C'est que, dans le travail spécial et si délicat du chargement des cornues de distillation, l'habileté professionnelle est tout à fait indispensable ; les pertes en zinc peuvent passer facilement du simple au triple (de 10 à 15 p. 100 à 25 et 30 p. 100), dès que quelque négligence se produit dans l'entretien des cornues ou dans la conduite des fours.

De même, suivant son degré d'habileté, un puddleur emploie plus ou moins de fonte pour obtenir une tonne de fer. Si son four est bien conduit, la houille brûlée diminue ; elle augmente au contraire beaucoup, si un tirage mal réglé n'assure pas la bonne combustion du charbon chargé sur la grille.

Enfin, si avec son personnel au complet, un atelier produit un certain tonnage, on conçoit qu'une plus grande activité imprimée au travail manuel puisse augmenter notablement sa production. Les frais fixes, répartis sur un plus grand nombre de tonnes, viennent alors *diminuer* le prix de revient définitif.

Il y a par suite lieu de tenir compte à la fois :

1° De la *quantité* de main-d'œuvre nécessaire à la fabrication d'un produit ;

2° De la *qualité* de cette main-d'œuvre relativement à son action sur la *consommation des matières premières et des combustibles*, et sur la *répartition des frais fixes*.

De là résulte que la main-d'œuvre à bas prix n'est pas nécessairement la moins coûteuse ; généralement même, comme le montre la pratique industrielle des États-Unis, des ouvriers payés cher peuvent fabriquer à bon marché.

DURÉE DU TRAVAIL

Dans la plupart des usines métallurgiques, telles que hauts fourneaux et aciéries, fonderies de cuivre et de plomb, usines à zinc, etc., les fours ne peuvent être arrêtés la nuit, et leur campagne se prolonge sans interruption pendant plusieurs mois, souvent pendant plusieurs années. Ce sont des usines dites à *feu continu*, où le travail manuel doit continuer sans interruption pendant vingt-quatre heures par jour. Dans une journée, le travail se répartit alors sur deux postes de chacun douze heures, ou sur trois postes de huit heures. A chaque appareil sont affectées deux ou trois équipes d'ouvriers qui se relèvent mutuellement à l'atelier. Avec le travail à trois postes, chaque ouvrier passe naturellement du travail de jour au travail de nuit et réciproquement. Dans le travail à deux postes le changement se fait seulement une fois par semaine, le dimanche, et chaque équipe d'ouvriers doit, à ce moment, rester dix-huit heures consécutives à l'atelier ou seulement six heures.

Le travail à deux postes est à peu près uniquement pratiqué en Europe ; le travail à trois postes existe aux États-Unis et en Australie. Le premier, par suite même de sa durée, suppose une activité productive relativement peu intense, le second convient seul

dans les ateliers à grande production tels que ceux qu'on rencontre en Amérique.

En général, la pratique industrielle montre que le travail de jour est plus productif que celui de nuit. Aussi y a-t-il quelquefois avantage à ne travailler qu'à un seul poste dans certains ateliers de forge et de finissage. Souvent aussi, et cela faute de commandes, les laminoirs ne tournent que le jour ; mais, dans ces conditions de production ralentie, le prix de revient augmente pour une double cause : d'abord par suite de l'utilisation insuffisante d'un outillage coûteux, ensuite parce que les laminoirs, ne marchant plus à la suite de l'aciérie qui est à feu continu, doivent reprendre et remanier des lingots entreposés dans un stock intermédiaire et indispensable.

Quand le travail de nuit est inévitable, on peut quelquefois le réduire à l'aide de certaines dispositions d'appareils. Aux usines d'Ougrée, par exemple, le lit de fusion des hauts fourneaux est préparé le jour, pour la nuit, dans des trémies spéciales où vont se remplir la nuit les vagonnets de chargement des fourneaux. La main-d'œuvre de nuit est ainsi entièrement supprimée sur les parcs ; aux hauts fourneaux elle est à peu près réduite à celle des ouvriers fondeurs.

La relève des postes a lieu généralement en Europe à six heures du matin et à six heures du soir. Il est curieux de constater qu'en Angleterre une des revendications des Unions Ouvrières porte sur le remaniement de l'heure d'arrivée au travail. Les raisons en sont données comme suit par M. Barnes, secrétaire de l'*Amalgamated Society of Engineers* de Londres[1]. « L'ouvrier anglais est capable de produire « un travail plus abondant et meilleur en moins d'heures que n'en « comporte actuellement la journée de travail, à la condition qu'il « commence à une heure moins matinale. Il y a là une coutume « aussi cruelle qu'inutile, anti-économique, parce que l'ouvrier ne « travaille bien qu'après un repas, et que la journée est forcément « coupée par un plus grand nombre d'interruptions, inéquitable parce « que la rentrée du personnel dirigeant est fixée à des heures plus « tardives, et enfin contraire aux intérêts normaux de l'ouvrier, qui « ne peut consacrer aucun instant aux études intellectuelles ou tech- « niques susceptibles d'assurer son progrès social. »

Engineering du 27 septembre 1899.

C'est là une opinion très contestable, et en réalité, les ouvriers mineurs du Nord et du Pas-de-Calais qui descendent dans la mine entre quatre et cinq heures du matin pour en sortir vers une heure de l'après-midi, se montrent très satisfaits de cette organisation.

RÉMUNÉRATION DU TRAVAIL MANUEL

Le travail des ateliers métallurgiques présente deux particularités qui le distinguent de celui des autres industries. Chaque ouvrier ne constitue pas une unité isolée, travaillant pour son propre compte à une fabrication déterminée ; le travail des fours comme le travail des marteaux-pilons, des presses ou des laminoirs, ne peut se faire que par *équipes*. A chaque appareil est attachée une équipe, dirigée par un *chef d'équipe*, qui, suivant les cas, prend les noms de chef fondeur, puddleur, marteleur, chef lamineur, etc. Il a sous ses ordres un certain nombre d'ouvriers spéciaux, secondés par des manœuvres. L'équipe d'un marteau-pilon comprend par exemple : un *marteleur* qui dirige le travail de la forge, un *aide-marteleur*, un *pilonnier* qui commande la vapeur sous le marteau, un certain nombre de *manœuvres* pour faire subir à la pièce à forger tous les mouvements commandés par le marteleur.

On désigne généralement sous le nom d'*hommes de feu* les ouvriers attachés aux opérations qui mettent en œuvre des fours ; tels sont les fondeurs, couleurs, lamineurs, marteleurs, puddleurs, etc.

On conçoit que, dans une équipe, la rémunération du travail soit différente suivant le poste qu'occupe l'ouvrier ; un marteleur habile fait en un jour un travail de forge qui exige deux jours pour un autre moins exercé. Son action sur la conduite du travail est immédiate, c'est de lui que dépendent surtout la rapidité et la bonne exécution du forgeage. A côté de son travail manuel, il met en jeu le travail accumulé qui constitue son *habileté professionnelle*. Les manœuvres qui lui sont attachés n'ont au contraire que peu d'influence sur le travail ; ils n'ont qu'à exécuter les mouvements commandés.

Pour répartir au mieux le travail manuel, il est de bonne pratique de mettre chaque ouvrier à la place qu'il peut occuper. Il importe aussi de laisser à sa disposition les outils et appareils nécessaires, pour que sa force musculaire soit utilisée de la manière la plus efficace. C'est

ce qui a été réalisé dans toutes les usines modernes, où les appareils de manœuvre tels que grues, ponts roulants, crics, palans, monte-charges, ont été multipliés dans tous les ateliers.

Il faut aussi tenir compte de cette manière d'être de la nature humaine, qui fait que l'intérêt personnel en jeu semble multiplier les qualités naturelles du travailleur. Chaque fois qu'on le peut, il convient par suite, — et cela au profit même de l'ouvrier, — de rémunérer le travail à la fois suivant sa productivité et suivant la qualité des produits obtenus.

La rémunération du travail constitue ce qu'on appelle les *salaires*. Suivant la manière dont elle est appliquée, on distingue les *salaires à la journée*, les *salaires à la tâche*, les *salaires à prix fait*.

Dans certaines industries, par exemple dans le travail des mines, le *travail à la tâche* est très en usage. On impose à l'ouvrier, dans sa journée, un travail déterminé qui constitue sa *tâche*. On est ainsi fixé d'avance sur le prix de revient; mais tous les ouvriers touchant le même salaire, rien ne vient stimuler leur énergie. Ce mode de travail n'est que fort rarement appliqué dans l'industrie métallurgique.

a) Travail a la journée. — Le *travail à la journée* est rémunéré par un salaire fixé d'avance, auquel l'ouvrier a droit pour un certain nombre d'heures passées à l'atelier. Quel que soit le travail produit, le salaire est le même. Si tous les ouvriers travaillaient de même, ce serait là un système égalitaire qui pourrait présenter certains avantages ; mais comme l'expérience prouve que l'intelligence, la force musculaire et l'ardeur au travail de chacun sont fort différentes, l'égalité du salaire correspond en réalité à une véritable iniquité dans le traitement égalitaire imposé à tous les ouvriers.

A certains moments cependant, on a vu quelques associations ouvrières — syndicats ou trades-unions — soulever de graves conflits du travail en réclamant des salaires fixes. C'est là une des raisons qui ont motivé, pour les mécaniciens anglais, la grande grève de 1897, dans laquelle les trades-unions revendiquaient également la restriction et la limitation du travail des hommes et des machines.

Le travail à la journée est peu pratiqué dans les usines métallurgiques. On le conçoit dans un petit atelier, où l'ouvrier travaille

sous les yeux du patron ; dans un grand atelier, il suppose une surveillance constante et quelque peu blessante, d'où résultent des conflits nombreux entre ouvriers et contremaîtres. Certaines opérations ne peuvent cependant être effectuées que dans ces conditions. La fusion au haut fourneau, et, d'une manière générale, la fusion aux fours à cuve, se prête peu à un autre mode de travail ; il en est de même pour toute fabrication régulière, à production constante, qui n'est troublée que par d'assez rares accidents. Le modelage et le moulage des pièces d'acier non faites en séries, le travail de certaines pièces de forge, doivent dans certains cas être faits nécessairement à la journée. De même les travaux d'entretien et de réparations.

Le travail à la journée ne suppose pas cependant des salaires uniformes pour tous les ouvriers d'un atelier. Pour de simples manœuvres, ils varient généralement un peu suivant le nombre des années de travail. Pour les ouvriers spéciaux tels que mécaniciens, fondeurs, forgerons, mouleurs, le taux de la journée est fixé suivant l'habileté professionnelle et la nature de la profession. C'est ainsi qu'en Amérique, le personnel d'un four à cuivre de l'État de Montana reçoit les salaires fixes indiqués ci-après :

Fondeurs et chargeurs	$ 3,75
Aides-chargeurs, rouleurs de scories	$ 2,75
Mécaniciens, forgerons	$ 3 à 3,50
Manœuvres	$ 2,25
Essayeur chimiste	$ 5

En France, le travail des manœuvres est payé à raison de 2,75 à 3,75 fr., et le salaire minimum des adultes est généralement de 3 francs. Quant aux salaires des ouvriers spéciaux, ils varient de 4 à 12 francs par jour.

C'est ainsi que dans un atelier de forge, dirigé par un chef de service aidé par un contremaître, et comprenant 8 marteaux-pilons de 0,500 t. à 20 tonnes, les *marteleurs* touchent 7 francs à 10,50 fr., les *aides-marteleurs* 4,50 fr. à 7 francs, les *pilonniers* 3,75 fr. à 4,75 fr., les *manœuvres* 3,50 fr. à 4,25 fr. Les chiffres les plus élevés s'appliquent au marteau de 20 tonnes, les plus bas aux marteaux de 2 tonnes et au-dessous.

Un excellent correctif aux inconvénients du travail à la journée consiste à augmenter le salaire fixe par des *primes de fabrication*.

Appliqué à certaines opérations métallurgiques, ce mode de rémunération est susceptible de donner d'excellents résultats. On le pratique notamment dans certains ateliers de fabrication d'acier par le procédé Bessemer. Chaque travailleur reçoit un *salaire nominal*, qui varie à de longs intervalles, d'après certaines règles d'avancement dépendant en principe de l'habileté professionnelle de l'ouvrier. Ces salaires nominaux sont, par exemple, de 7,50 fr. pour le *couleur*, de 4,75 fr. pour les *hommes de fosse*, de 3,95 fr. pour les *appareilleurs*. On donne en plus, à chaque ouvrier, une prime de fabrication de 0,10 fr. par coulée, ce qui, pour 15 ou 16 coulées par poste de douze heures, représente un supplément de salaires de 1,50 fr. à 1,60 fr. Cette plus-value importante est bien faite pour stimuler le zèle et l'activité de tous les ouvriers de l'équipe.

b) Travail a prix fait. — Le système à *prix fait* consiste à payer aux ouvriers des salaires rigoureusement proportionnels au travail exécuté. Le prix par unité est librement débattu entre le patron et l'ouvrier.

Mais, dans les ateliers métallurgiques, il s'agit bien rarement de production individuelle; toute une équipe coopère à chaque fabrication. C'est avec l'équipe que le *prix fait* est établi, et c'est suivant la production de l'équipe que les salaires sont alors fixés. Ce mode de travail constitue le *travail à prix fait collectif*.

Chaque homme de l'équipe ne présente pas une égale habileté professionnelle ; aussi la répartition du prix fait n'a-t-elle pas lieu d'une manière égale entre les divers associés. On la réalise suivant certains coefficients déterminés d'avance, qui sont les *prix de journée nominaux*. De plus le *contrôle des journées*, effectué chaque matin dans les ateliers, permet d'établir le nombre des journées auquel a droit chaque ouvrier. La part proportionnelle d'un associé en fin de quinzaine, ou en fin de mois, est représentée par *le produit du salaire nominal par le nombre des journées*, et la somme totale gagnée pour le travail à prix fait collectif est alors partagée entre les associés au prorata de ces produits.

On peut citer comme exemple le travail de fusion de l'acier au four Martin-Siemens dans une usine du centre de la France. L'équipe comprend 6 hommes dont les salaires nominaux sont :

Fondeur	8,50 francs.
Aide-fondeur	6,00 —
Manœuvre	4,00 —
Premier homme de fosse	5,25 —
Second homme de fosse	4,50 —
Machiniste	4,00 —
Total	32,25 francs.

Dans un poste de douze heures, l'équipe fait un peu plus d'une coulée de 30 tonnes, environ 31,5 t. A raison d'un *prix fait* de 1,33 fr. par tonne d'acier, le salaire effectif total de la journée s'élève à 41,90 fr. Le salaire nominal étant seulement de 32,25 fr., chaque ouvrier touche effectivement 1,30 fr. pour chaque franc du salaire nominal. Le salaire effectif du fondeur est ainsi de 8,30 $\times$ 1,30 fr, soit 11,05 fr. Le calcul se fait de même pour les autres hommes de l'équipe.

Au travail à prix fait peut d'ailleurs se superposer le *système des primes*. On paye une prime quand le déchet et la consommation du combustible sont inférieurs à une certaine limite; par contre, on compte à la charge de l'ouvrier toute consommation qui dépasse le maximum fixé, et on porte à un prix inférieur les produits dont la qualité laisse à désirer.

Enfin on obtient dans certaines usines d'excellents résultats d'un *système progressif*. Les tonnes produites correspondant à la production ordinaire sont payées au tarif du prix fait; on paye davantage pour les tonnes supplémentaires. L'ouvrier et le patron y trouvent chacun leur avantage, le premier dans un salaire élevé, le second dans une diminution relative des frais généraux.

La caractéristique des salaires établis sur *prix faits* est donc leur variabilité. A une quinzaine trop avantageuse peut succéder une quinzaine défavorable. Ce sont là des inconvénients du salaire variable. Les ouvriers anglais s'en sont plaints depuis longtemps; ces inconvénients ont été signalés en France lors des dernières grèves des usines du Creusot. Peut-être l'institution de certains *Conseils d'arbitrage et de conciliation* arriverait-elle à les supprimer.

En fait, il semble actuellement qu'en Europe beaucoup d'ouvriers montrent une sorte de répugnance pour les prix faits et préfèrent aujourd'hui le salaire fixe à la journée. C'est ainsi que certains syndicats, certaines unions anglaises, prétendent que le travail à prix

fait, tel qu'il est appliqué dans quelques usines, ne consiste qu'en un marchandage individuel entre le patron et l'ouvrier. Il en résulte pour celui-là une tendance à opérer des réductions successives du prix offert, jusqu'à ce qu'il soit ramené au taux ordinaire de la journée, même pour un ouvrier très habile. Certains économistes prétendent même que le système du salaire rigoureusement proportionnel au travail produit, sans la garantie d'un gain journalier débattu pour les ouvriers d'habileté ou d'activité moyenne, mène à un régime social qui ne peut pas se maintenir[1].

Les résultats actuellement obtenus aux États-Unis dans les usines métallurgiques donnent lieu cependant de penser que le système du travail à prix fait produit des résultats bien supérieurs à tout autre mode de rémunération. Les richesses naturelles de la Pensylvanie, des deux Virginies, de la Caroline du Nord, du Kentucky, du Tennessee, de la Géorgie et de l'Alabama, en houille et en minerai de fer, seraient insuffisantes pour donner l'idée d'exportations possibles de fers et d'aciers en Europe, s'il ne s'y ajoutait pas la grande productivité de l'ouvrier américain. Celui-ci, dans tous les ateliers, est payé suivant sa valeur et le travail effectué; il ne cherche pas, comme on l'a souvent constaté en France, à limiter sa production pour la ramener au niveau de la moyenne de ses compagnons. Il donne le maximum de production compatible avec ses forces et la bonne qualité d'exécution. L'intérêt qui stimule son activité entraîne aussi de sa part une coopération plus intelligente et plus féconde à l'œuvre commune, et, malgré le taux des salaires, les frais de fabrication sont souvent moins élevés que dans les usines d'Europe.

« Le travail à prix fait, » disait Grüner, « est l'unique système qui « puisse à la fois satisfaire le patron et l'ouvrier. Sans doute les « difficultés ne seront pas toutes aplanies : des contestations pourront « survenir, si le patron manque de tact, de justice ou de loyauté, « ou si l'ouvrier prête l'oreille aux principes subversifs de l'anar- « chie. Mais, du moins, les causes de troubles seront d'autant plus « rares que l'instruction et la moralité seront plus répandues dans « toutes les classes, et que les chefs s'appliqueront davantage à « donner l'exemple d'une vie simple, irréprochable. »

[1] M. Barnes. *Engineering* du 27 septembre 1899.

CHAPITRE IV

ÉNERGIE

I. — Principes généraux.

DIFFÉRENTS MODES D'ÉNERGIE

Quel que soit le métal ou l'alliage à produire, son extraction du minerai et sa transformation en produits marchands exigent une *dépense d'énergie.*

S'agit-il d'amener les minerais à l'état liquide pour séparer, par différence de densité, le métal fondu plus lourd des éléments étrangers également fondus et plus légers, on a d'abord à vaincre l'énergie chimique du métal combiné, puis à fournir encore une grande quantité de chaleur pour fondre l'ensemble des matières. La transformation des lingots d'acier en rails, tôles et fers marchands, ne peut se faire que par l'intervention simultanée de l'énergie thermique pour rendre le métal malléable et d'une puissance mécanique nécessaire pour déformer, manœuvrer le lingot et l'étirer progressivement à sa forme définitive.

Les différents modes de l'énergie, énergie thermique, énergie mécanique, énergie chimique, énergie cinétique, énergie électrique, interviennent l'un ou l'autre, à chaque instant, dans les opérations métallurgiques. Aussi, la dépense d'énergie est-elle un des principaux facteurs du prix de revient des produits fabriqués.

Dans le traitement des minerais et dans le travail des métaux, l'énergie utilisée n'est qu'une faible proportion de l'énergie totale produite et dépensée. On ne peut se rendre compte du coefficient économique des diverses transformations métallurgiques qu'en établissant ce qu'on peut appeler le *bilan de l'énergie mise en jeu.* Le rapport de l'énergie effectivement utilisée à l'énergie totale dépensée

constitue le *coefficient d'utilisation*, et cette considération permet, dans certains cas, d'apporter des améliorations dans le traitement pour augmenter le coefficient d'utilisation et diminuer les dépenses.

On se trouve ainsi amené à additionner, à retrancher des quantités d'énergie, et, pour que cela soit possible, il est indispensable que ces quantités soient exprimées avec la même unité.

Comme unité on peut prendre le *kilogrammètre* qui sert alors à mesurer et à comparer les différents modes d'énergie, intervenant dans une opération métallurgique. D'autres fois on choisit comme unité la *calorie-kilogramme*.

Énergie mécanique. — L'énergie mécanique correspond au travail d'une force. Sa mesure est le produit de la force agissante par le déplacement, dans la direction de la force, du point d'application de celle-ci.

Si l'on désigne par :

f la force agissante, exprimée en kilogrammes ;

$d\sigma$ le déplacement de son point d'application, en mètres ;

le travail produit, c'est-à-dire l'énergie mécanique dépensée, est représentée en kilogrammètres par l'expression :

$$fd\sigma$$

Pour un corps ou un système de corps soumis à l'action d'un ensemble de forces, on a pour la variation d'énergie mécanique en kilogrammètres :

$$dU = \Sigma f d\sigma. \tag{1}$$

Énergie cinétique. — Si l'on considère un point d'un système de corps animé d'une certaine vitesse, l'énergie cinétique du point considéré est égale au produit de la vitesse du point par sa quantité de mouvement.

Si l'on désigne par :

m la masse du point exprimée en kilogrammes ;

v sa vitesse en mètres par seconde ;

la variation de force vive du point, pour une variation de vitesse dv est représentée par :

$$v.mdv.$$

La variation d'énergie cinétique de toute la masse d'un corps est alors exprimée en kilogrammètres par la relation

$$dU = \Sigma v m dv. \tag{2}$$

Énergie élastique. — Tout changement dans le volume d'un corps gazeux, liquide ou solide, produit dans ce corps une variation d'énergie élastique.

Si l'on désigne par :

p la pression en kilogrammes par mètre carré qui agit sur un point du corps ;

dV, la variation de volume du point considéré, en mètres cubes ; la variation d'énergie élastique du point considéré est

$$pdV.$$

La variation totale afférente au corps, exprimée en kilogrammètres, est alors :

$$dU = \Sigma p dV. \tag{3}$$

Énergie électrique. — La variation de l'énergie électrique en un point d'un corps s'exprime par le produit de la force électromotrice en ce point par la variation de la quantité d'électricité.

Soit :

$\mathcal{E}$ la force électromotrice en volts ;

I l'intensité en ampères ;

on a pour le point considéré

$$\mathcal{E} dI$$

et pour l'ensemble du corps :

$$dU = \Sigma \mathcal{E} dI. \tag{4}$$

La variation dU est exprimée en joules. D'après la définition du joule :

$$1 \text{ joule} = \frac{1}{9{,}81} \text{ kgm.} = 0{,}1013 \text{ kilogrammètre.}$$

En kilogrammètres, la variation de l'énergie électrique est donc représentée par :

$$dU = \frac{1}{g} \Sigma \mathcal{E} dI = 0{,}1013\, \Sigma \mathcal{E} dI. \tag{4 bis}$$

Énergie thermique. — La variation de l'énergie thermique en un point d'un corps est exprimée par le produit de la température en ce point par la variation d'entropie.

Si l'on désigne par :

T la température absolue ;

ds la variation d'entropie ;

on obtient pour la variation au point considéré :

$$Tds.$$

et pour l'ensemble du corps

$$dU = \Sigma Tds. \tag{5}$$

Pour exprimer U en kilogrammètres, il suffit de multiplier le nombre des calories ΣTds par l'équivalent mécanique de la chaleur.

$$dU = 423{,}5\ \Sigma Tds. \tag{5 bis}$$

Énergie chimique. — Quand, dans un corps homogène, on fait varier la masse d'un élément, il en résulte, pour l'énergie chimique du corps, une certaine variation.

Si l'on désigne par :

dm la variation de masse ;

μ le potentiel chimique de l'élément par unité de masse ;

la variation de l'énergie chimique au point considéré est :

$$\mu dm$$

et pour l'ensemble du corps :

$$dU = \Sigma \mu dm. \tag{6}$$

U est ici exprimé en calories masses ; pour avoir son expression en kilogrammètres, il suffit de multiplier par $423{,}5g$.

On a alors :

$$dU = 423{,}5g\ \Sigma \mu dm. \tag{6 bis}$$

Énergie interne. — La somme des quantités des divers modes d'énergie contenues dans un système en équilibre constitue ce qu'on appelle l'*énergie interne* du système.

Cette énergie interne reste invariable tant que le système conserve le même état.

Au contraire, si une source de chaleur appartenant à un facteur extérieur agit sur le système, celui-ci se transforme et passe à un autre état d'équilibre. La variation de l'énergie interne entre les deux états représente la somme algébrique des quantités d'énergie reçues ou cédées pendant la transformation.

On admet ici que si un système A reçoit d'un système B une certaine quantité d'énergie, la variation d'énergie du système A est positive ; elle est négative dans le cas contraire.

PRINCIPE DES POTENTIELS

Les expressions qui donnent la mesure des variations des différents modes de l'énergie sont toutes formées par un produit de deux facteurs. L'un exprime une *quantité*, l'autre en quelque sorte une *puissance*.

La variation du chemin parcouru par le point d'application d'une force, la variation de la quantité de mouvement, la variation du volume d'un corps, de l'intensité d'un courant électrique, de l'entropie, de la masse, représentent bien nettement des *quantités* par suite même de leur définition. Au contraire la force, la vitesse, la pression élastique, la force électromotrice, la température, le potentiel chimique sont des *puissances* qui définissent l'état des quantités correspondantes.

Un exemple simple est donné par une chute d'eau. L'energie disponible est le produit du poids de l'eau qui tombe dans un temps donné par la hauteur de chute. Le poids de l'eau correspond au facteur quantité ; la hauteur de chute caractérise la puissance du kilogramme d'eau.

D'une manière.genérale, on peut désigner par *potentiel* le facteur de l'énergie qui représente la puissance de celle-ci.

On verra plus tard, à propos de la loi des phases, que, dans un système en équilibre, les températures et les pressions des diverses phases sont égales, et qu'il doit en être de même pour les potentiels chimiques. Cette loi est générale, elle s'applique à tous les potentiels de l'énergie.

Le principe de Clausius, qui ne considère que la température, peut être généralisé, et l'on énonce alors le principe suivant :

Quand deux systèmes de corps, individuellement en équilibre et ne contenant chacun qu'un même mode d'énergie, sont mis en présence, le transfert de l'énergie ne peut s'effectuer que dans le sens du système à potentiel le plus élevé au système à potentiel le plus bas.

Suivant que le potentiel d'une manifestation de l'énergie est plus ou moins grand, les effets produits par cette énergie sont très différents. Quelle que soit l'énergie thermique dont on dispose, si sa température est inférieure au point de fusion d'un métal, on ne peut pas fondre la plus petite parcelle de celui-ci.

Une certaine quantité d'énergie cinétique, appliquée au forgeage d'une pièce par l'intermédiaire d'un marteau, agit différemment sur la pièce, suivant que le facteur vitesse est plus ou moins grand. De même une petite balle de plomb, vivement lancée sur une vitre, y fait un trou net avec un petit étoilement, tandis qu'un plus gros projectile, possédant la même énergie cinétique, met en pièce toute la vitre.

Pour que la variation d'énergie représentée par la relation

$$dU = \Sigma b da$$

b représentant le potentiel et a la quantité, puisse être calculée, il

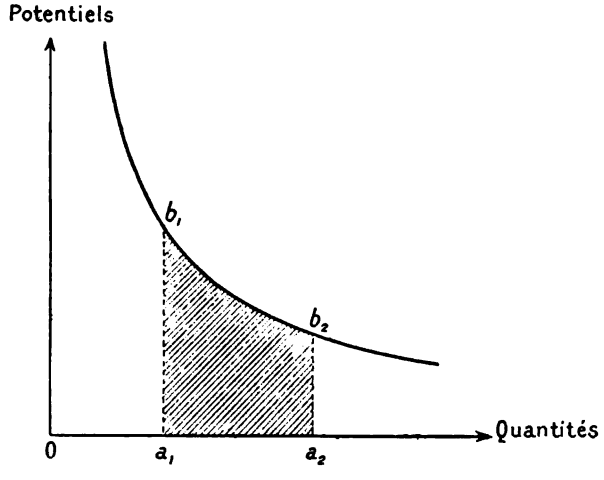

Fig. 14. — Courbe des variations d'un potentiel.

est nécessaire de connaître b en fonction de a. Cette fonction est le plus souvent donnée par l'expérience; dans les gaz parfaits elle résulte de la loi de Mariotte et de Gay-Lussac.

Si l'on contruit la courbe correspondant à cette fonction, en prenant comme abscisses les quantités a et comme ordonnées les potentiels b, on obtient une courbe plus ou moins régulière $b_1 b_2$. La variation d'énergie correspondant à la variation de a du point a_1 au point a_2 est représentée par la surface $a_1\ b_1\ b_2\ a_2$ (fig. 14).

SOURCES DE L'ÉNERGIE

Le principe de Helmholtz sur la conservation de l'énergie a été énoncé par Clausius pour tout l'ensemble des corps existants : *l'énergie du monde est constante*. Il y ajoute : *l'entropie du monde tend vers un maximum*.

Si l'énergie du monde est constante, il n'en est pas de même des différents systèmes qui le constituent. Les potentiels sont très variables suivant les points que l'on considère, et il en résulte des échanges d'énergie qui tendent finalement vers une égalisation des potentiels des différents systèmes.

A ne considérer que le système de la terre dans le monde, on ne peut se rendre compte de la formation des sources d'énergie auxquelles on puise maintenant sans compter. Mais la terre n'est pas un système isolé ; dans son voisinage immédiat, peut-on dire par comparaison avec l'infini de l'espace, existe le soleil, dont les potentiels de l'énergie, et en particulier la température, sont infiniment plus grands que les potentiels terrestres. Le système *soleil-terre* n'est donc pas en équilibre, et l'énergie, sous forme de chaleur, passe naturellement du corps le plus chaud, le soleil, sur le corps plus froid, la terre.

De là, pour celle-ci, des gains d'énergie qui se renouvellent chaque jour, et qui, accumulés pendant des siècles, ont formé de grands réservoirs actuellement utilisables. Les uns sont sur les montagnes où ils recèlent l'énergie sous forme d'énergie potentielle à l'état de neige, de glace, de lacs. Ils ont été créés et sont entretenus par l'action puissante du soleil, qui évapore l'eau des mers pour la transporter sur les montagnes.

Les autres sont accumulés dans les couches géologiques terrestres à l'état de lignites, de houilles, de pétroles ou de gaz hydrocarbonés. C'est encore l'énergie solaire qui s'est autrefois dépensée dans la

création de cette exubérante végétation de l'époque houillère, et qui s'est transformée et accumulée dans de nombreuses couches de combustibles.

Qu'on utilise l'énergie potentielle des neiges, de la *houille blanche* comme on dit quelquefois, ou qu'on dépense l'énergie chimique des combustibles, et en particulier de la *houille noire*, c'est toujours finalement l'énergie du soleil qu'on emprunte, pour ne jamais la lui restituer.

II. — Transformations de l'énergie

DÉFINITIONS DES PRINCIPAUX TERMES

Système. — On désigne sous le nom de *système* un ensemble de corps définis, liés entre eux par certaines relations.

Phases. — Un corps est *homogène* lorsqu'il est susceptible d'être divisé en parties aussi petites qu'on voudra, sans qu'il soit possible d'obtenir deux parties dissemblables.

Les différentes parties homogènes dont la juxtaposition constitue un *système*, portent le nom de *phases*. Ce terme vise seulement la composition et l'état thermo-dynamique de chaque masse homogène, abstraction faite de sa grandeur et de sa forme.

Un système peut présenter un nombre plus ou moins grand de phases ; on dit qu'il est à 1, 2,... *n* phases, et le nombre des phases constitue la *désignation du système*.

Une solution liquide est un système monophasé ; il en est de même d'un corps solide cristallisé et de tout corps solide homogène tel que le verre, par exemple.

Deux variétés allotropiques d'un corps, coexistant au point de transformation, donnent lieu à un système diphasé, chaque variété allotropique formant une phase. Un métal pur, préalablement fondu et en train de se solidifier, forme de même un système diphasé comprenant une phase liquide et une phase solide constituée par le métal déjà solidifié. Deux métaux non miscibles, tels que plomb et zinc, fondus dans le même creuset, donnent lieu à deux phases liquides qui sont ici superposées par ordre de densité. Sur la cassure fraîche d'une fonte grise on reconnaît à l'œil la présence de deux phases,

l'une formée par les paillettes noires de graphite, l'autre par la masse blanche qui l'enveloppe. L'observation au microscope montrerait peut-être que cette masse blanche est elle-même constituée par plusieurs phases.

On trouve trois phases de nature différente dans le système glace, eau, vapeur. Dans les roches telles que les granites, il peut y avoir trois phases solides en équilibre juxtaposées, quartz, feldspath et mica.

Constituants. — Toute phase appartenant à un système est formée par un certain nombre d'éléments qui sont les *constituants* ou *composés indépendants* de la phase.

On définit ainsi *les éléments dont on peut faire varier arbitrairement la masse, sans avoir à changer la désignation du système.*

Une solution de chlorure de sodium comprend deux constituants, l'eau (H^2O) et le sel ($NaCl$). Si la masse de l'eau ou du sel varie, on se trouve toujours en présence d'une solution de chlorure de sodium. Au contraire une variation de masse d'un des éléments tels que hydrogène, oxygène, sodium ou chlore transformerait le premier système en un autre tout différent. Ces éléments ne sont donc pas des constituants.

Quand on étudie un corps tel que le carbonate de calcium, qui peut se dissocier à haute température, on le considère comme un seul constituant tant qu'il n'a aucune tendance à la dissociation. Dès que la dissociation se manifeste, le système contient deux constituants, la chaux (CaO) et l'anhydride carbonique (CO^2). De même l'eau est formée par un constituant unique (H^2O) tant que ses éléments ne commencent pas à se dissocier; elle est formée de deux constituants, l'oxygène et l'hydrogène, dès qu'il y tendance à la dissociation.

Le système carbonate de calcium ($CaCO^3$) chauffé à une température suffisante pour que l'anhydride carbonique se dissocie lui-même partiellement en oxyde de carbone (CO) et oxygène $\left(\frac{1}{2}\ O^2\right)$ doit être regardé comme formé de trois éléments constituants, le carbone, l'oxygène et la chaux (CaO).

L'alliage de *cuivre-aluminium* correspondant à la formule Al^2Cu est un composé défini, constituant unique tant qu'il n'a aucune tendance à se dissocier. Dans la fusion, cet alliage se dissocie partiel-

lement en cuivre et aluminium, qui constituent alors deux constituants indépendants.

En ce qui concerne les composés définis, il y a donc lieu de les compter comme un seul constituant dans les systèmes où ils n'ont aucune tendance à se dissocier; ils correspondent à deux constituants, si, à un moment donné, ils se décomposent par exemple sous l'action de la température ou par suite d'une diminution de pression.

Condensation. — L'état des constituants peut être défini par la *condensation.* On désigne sous ce nom *le quotient du poids du constituant par le volume de la phase.* On a ainsi, pour la condensation d'un constituant de poids ϖ, uniformément réparti dans une phase de volume v :

$$C = \frac{\varpi}{v}.$$

Dans les corps gazeux, on peut prendre comme unité de volume le volume moléculaire 22,32 litres, et, comme unité de poids, le poids moléculaire du gaz. La *condensation moléculaire*, en désignant par P_m le poids moléculaire, a pour expression :

$$C_m = \frac{\varpi}{v \times P_m}.$$

La condensation moléculaire exprime le nombre des molécules contenues dans le volume moléculaire.

Il existe une relation entre *la condensation moléculaire* et *la pression élastique d'un gaz.*

Soit :

n le nombre des molécules contenues dans le poids ϖ;
p la pression élastique du gaz ;
R la constante moléculaire de la loi de Mariotte et de Gay-Lussac, la même pour tous les gaz.

Par définition de la condensation moléculaire :

$$C_m = \frac{n}{v}$$

et d'après la loi de Mariotte et de Gay-Lussac on a :

$$pv = n\,RT$$

d'où l'on déduit :

$$C_m = \frac{p}{RT}.$$

De cette formule résultent deux observations :

1° *La condensation moléculaire d'un gaz est proportionnelle à sa pression élastique et inversement proportionnelle à la température absolue.*

2° *Dans une phase gazeuse, les condensations moléculaires des constituants sont proportionnelles aux pressions élastiques.*

En ce qui concerne les phases liquides, les solutions sont généralement déterminées par leur *concentration*. Celle-ci, désignée par C', peut être définie de plusieurs manières. Si l'on désigne par ϖ_1, ϖ_2... ϖ_n les poids des constituants de la phase liquide, la définition qui semble devoir être adoptée est représentée par la relation :

$$C'_1 = \frac{\varpi_1}{\varpi_1 + \varpi_2 \ldots + \varpi_n}.$$

Autrement dit, *la concentration d'un constituant dans une solution est le quotient du poids du constituant par la somme des poids de tous les constituants.*

La *condensation moléculaire* s'obtient en divisant les poids ϖ_1, ϖ_2,... ϖ_n par les poids moléculaires des constituants correspondants. C'est ainsi le *rapport du nombre des molécules du constituant considéré au total des molécules de la phase.*

La *condensation* des mêmes constituants est représentée par la formule générale :

$$C_1 = \frac{\varpi_1}{v} \; C_2 = \frac{\varpi_2}{v} \ldots C_n = \frac{\varpi_n}{v}.$$

On déduit de là :

$$C'_1 = C_1 \frac{v}{\varpi_1 + \varpi_2 \ldots + \varpi_n}.$$

$$C'_2 = C_2 \frac{v}{\varpi_1 + \varpi_2 \ldots + \varpi_n}.$$

Comme la phase liquide est en équilibre on peut écrire :

$$\frac{C_1}{C'_1} = \frac{C_2}{C'_2} = \ldots \frac{C_n}{C'_n}.$$

Ce qui s'exprime en disant que *les condensations des constituants*

d'une phase liquide sont proportionnelles aux concentrations des mêmes constituants.

Mais les condensations des constituants d'une phase sont proportionnelles aux poids de ces constituants, et l'on a par suite :

$$C'_1 = \frac{C_1}{C_1 + C_2 \ldots + C_n} \ldots C'_n = \frac{C_n}{C_1 + C_2 \ldots + C_n}$$

Le plus souvent les concentrations représentent la proportion pour cent de chaque élément dans la dissolution.

On n'a d'ailleurs pas besoin de connaître les condensations des n constituants ; l'état de la phase, au point de vue de sa composition chimique, est défini quand on connaît les rapports des condensations de $(n-1)$ constituants à la condensation du $n^{ième}$.

GÉNÉRALITÉS SUR LES TRANSFORMATIONS

L'état d'un corps est défini par un ensemble de propriétés susceptibles d'une expression numérique. Tels sont le volume, la masse, la densité, la chaleur spécifique, la dilatation, la conductibilité, la compressibilité, etc... Quand un corps ainsi défini subit quelques modifications dans ses propriétés, on dit que ces modifications caractérisent des *transformations* du corps.

Le but de la métallurgie est précisément d'effectuer sur les minerais toute une série de transformations pour en séparer le métal et fabriquer avec celui-ci des barres, des lames, des tôles, des pièces moulées et autres produits marchands. On ne peut par suite se rendre un compte exact des phénomènes métallurgiques que par la connaissance des principales lois des transformations.

Diversité des transformations. — Les transformations peuvent porter sur la *masse* du système et sur son *énergie*.

La *masse* correspond à la matière pondérable qui est susceptible d'un certain nombre de transformations modifiant ses propriétés physiques et chimiques.

L'*énergie* se manifeste par la résistance à la compression, l'état électrique du corps, sa température, etc.

La masse est soumise au *principe de Lavoisier*, ou *principe de la conservation de la masse;* le principe d'*Helmholtz* s'applique à la *con-*

servation de l'énergie. Ces principes peuvent être réunis en un seul énoncé ainsi conçu :

Dans un système complètement isolé et comprenant un ou plusieurs corps, quelles que soient les transformations qui s'effectuent à l'intérieur du système, la masse totale reste invariable, son énergie reste constante.

Il y a deux sortes de transformations : les *transformations réversibles* et les *transformations irréversibles*.

Une transformation est *réversible* lorsque, la cause qui l'a déterminée venant à disparaître, le système peut revenir à son état primitif en passant par les mêmes états intermédiaires.

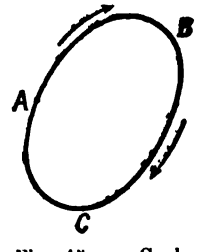

Fig. 15. — Cycle fermé.

Toute transformation qui ne satisfait pas à ces conditions est *irréversible*.

Si l'on définit les états d'un système par une série de points dans l'espace, l'ensemble de ces points représente ce que l'on appelle un *cycle*. Un système défini par le point A (fig. 15), qui, par une suite de transformations revient à son état primitif A après avoir parcouru le cycle ABC, décrit un *cycle fermé*.

Fig. 16. — Cycle ouvert.

Si la suite des transformations amène le système d'un état défini par le point A (fig. 16) à un autre état défini par le point B, le système parcourt un *cycle ouvert* ou *non fermé*.

Un cycle fermé ou ouvert est réversible ou irréversible, suivant que le système peut revenir ou non à l'état initial en passant, en sens inverse, exactement par les mêmes transformations.

Pour qu'un système puisse décrire un cycle réversible, il est nécessaire qu'il soit, à chaque instant, en équilibre avec les systèmes adjacents qui font varier les facteurs, dont dépend l'état du système considéré, par rapport aux changements des facteurs variables dans la transformation.

Pendant toute la suite des transformations, il doit donc y avoir équilibre entre la température, la pression du système et les mêmes

facteurs des systèmes adjacents ; autrement dit, ces facteurs ne doivent différer que d'une quantité infiniment petite.

On dit qu'un système parcourt *un cycle isotherme*, quand sa température reste constante. La suite des transformations d'un système qui n'emprunte ni ne cède de la chaleur, constitue un *cycle adiabatique*.

SYSTÈMES STABLES ET SYSTÈMES HORS D'ÉQUILIBRE

Les lois qui régissent les transformations de la matière, ne s'appliquent pas indifféremment à tous les systèmes de corps. Dans cet ordre d'idées, il y a lieu de distinguer les *systèmes en équilibre stable* et les *systèmes hors d'équilibre*.

Système en équilibre stable. — On dit qu'un système est à l'état d'équilibre stable, quand il n'a aucune tendance à se transformer spontanément.

Pour qu'un corps passe d'un état stable à un autre état stable, on fait varier les facteurs tels que la température et la pression. A un certain moment, correspondant à une température et à une pression déterminées, les deux états stables sont en équilibre et c'est alors que la transformation s'effectue.

Si le système est formé par un *élément unique*, toutes ses propriétés varient généralement d'une manière continue. Dans certains cas cependant, pour des variations infiniment petites des facteurs de l'équilibre, il se produit une variation finie d'une ou de toutes les propriétés. On dit alors que le système subit un *changement d'état*.

Ce changement d'état peut résulter de la *fusion*, de la *vaporisation* ou de *transformations allotropiques*. C'est ainsi qu'un métal tel que le zinc peut passer de l'état solide à l'état liquide et à l'état de vapeur. D'autres métaux tels que le fer, l'étain, subissent des transformations allotropiques qui changent complètement la plupart de leurs propriétés.

Quand le système comprend plusieurs corps, leurs masses respectives peuvent varier, la masse totale restant constante. L'expérience a montré que certains composés peuvent se décomposer en leurs éléments; cette transformation porte le nom de *dissociation*. Pour une température et une pression déterminées, il y a équilibre entre le corps

composé et ses produits de décomposition. Un exemple est donné par la dissociation de $CaCO^3$ en CaO et CO^2.

S'il y a plusieurs composés en présence, il se produit des phénomènes de double décomposition, qui donnent lieu à ce qu'on appelle des *équilibres chimiques.*

Il y a lieu de remarquer ici que l'état d'équilibre d'un système est un *équilibre mobile* variant en même temps que les facteurs qui le déterminent; mais il est toujours le même pour des valeurs fixes de ces facteurs.

Systèmes hors d'équilibre. — Un système hors d'équilibre est maintenu à cet état par des résistances passives analogues au frottement. Il se transforme, sous l'influence de causes susceptibles de détruire ces résistances passives ou les liaisons internes qui maintiennent le système à l'état de *repos chimique.*

Dans ces systèmes rentrent les métaux surfondus, les métaux brusquement refroidis, les solutions sursaturées, les mélanges hors d'équilibre tels que le mélange d'oxygène et d'hydrogène, etc. Pour détruire cet état de repos chimique, il suffit quelquefois d'une cause infiniment petite, telle que l'addition d'un cristal du sel dans la solution sursaturée, une étincelle électrique dans le mélange d'oxygène et d'hydrogène. D'une manière générale tous les systèmes explosifs sont hors d'équilibre.

Un caractère commun s'applique à tous ces systèmes ; la grandeur du travail nécessaire pour provoquer la réaction est hors de proportion avec la grandeur de la transformation.

Ces transformations donnent lieu à des *réactions complètes et irréversibles.*

III. — **Lois des transformations de l'énergie.**

Les transformations de l'énergie sont soumises à certaines lois. Les unes s'appliquent à toutes les transformations quelles qu'elles soient ; les autres sont spéciales, soit aux transformations réversibles, soit aux transformations irréversibles.

Il y a donc lieu d'examiner successivement :

Les lois communes aux transformations réversibles et irréversibles ;

Les lois des transformations irréversibles ;
Les lois des transformations réversibles.

A. — Lois communes a toutes les transformations

Toute transformation, réversible ou irréversible, obéit à deux principes : *le principe de l'équivalence* et *le principe de l'état initial et de l'état final.*

La démonstration du second principe peut se faire en partant du premier pour les cycles réversibles; l'expérience montre qu'il est toujours applicable, même pour les cycles irréversibles.

Principe de l'équivalence. — *Quand un système parcourt un cycle fermé, il y a un rapport constant entre la quantité de travail et la chaleur mises en jeu dans la suite des transformations.*

On peut donc écrire

$$\frac{\mathfrak{T}}{Q} = E \text{ ou } EQ - \mathfrak{T} = 0.$$

Le rapport constant E est l'*équivalent mécanique de la chaleur.* Il s'exprime par le nombre 423,5, et représente le nombre des kilogrammètres que peut produire une calorie, si $\mathfrak{T}$ est exprimé en kilogrammètres et Q en calories.

Principe de l'état initial et de l'état final. — *La variation de l'énergie interne d'un système qui passe d'un état initial à un état final déterminés, est constante et indépendante des transformations intermédiaires.*

Pour faciliter l'application de ce principe aux transformations de la métallurgie, on peut l'énoncer de la manière suivante :

Dans toute série d'opérations métallurgiques, l'excès de la chaleur équivalente au travail effectué par les forces extérieures ne dépend que de l'état initial et de l'état final.

D'une manière générale, on peut appliquer à tout changement réversible ou non, l'équation :

$$dU = EdQ - d\mathfrak{T}.$$

Applications. — Le principe de l'état initial et de l'état final est susceptible de recevoir un grand nombre d'applications. On peut le

faire intervenir dans l'étude de la combustion, et il explique et fait prévoir les variations d'affinité des divers éléments quand la température s'élève. Il joue aussi un rôle important dans l'étude de l'affinage des métaux.

Les variations de la chaleur dégagée dans une transformation sont une fonction de la température à laquelle s'effectue la transformation. Il est facile de trouver l'expression analytique de cette fonction.

La transformation s'applique à deux constituants A_1 et A_2 d'abord simplement en présence l'un de l'autre et qui s'unissent pour donner une combinaison A_1A_2.

Avant la transformation l'état initial est $A_1 + A_2$; après la transformation, l'état final est A_1A_2.

On compte comme positives les chaleurs absorbées par le système et comme négatives celles qui sont dégagées.

Soit :

— L_t la chaleur de réaction dégagée à la température t ;
— L_T — — — T.

Deux cycles de transformation peuvent être considérés, tous les deux partant du même état initial, défini par $A_1 + A_2$ à la température t, et aboutissant à l'état final A_1A_2 à la même température. Dans le premier cycle, la transformation s'effectue à la température t, dans le second à la température T.

Dans ce second cycle, pour que la transformation s'effectue à T, il faut d'abord apporter une quantité de chaleur suffisante pour porter A_1 et A_2 de la température t à T ; soit $q_1 + q_2$ la chaleur absorbée par le système. Puis, quand la transformation est accomplie, il faut refroidir le système $A_1 A_2$ de la température T à t, ce qui dégage une quantité de chaleur $-q'$.

Le bilan des quantités de chaleur s'établit comme suit :

PREMIER CYCLE	DEUXIÈME CYCLE
$(A_1 + A_2)(t) = A_1A_2(t) \ldots\ldots - L_t$	$A_1(t) = A_1(T) \ldots\ldots + q_1$
	$A_2(t) = A_2(T) \ldots\ldots + q_2$
	$(A_1 + A_2)(T) = A_1A_2(T) \ldots\ldots - L_T$
	$A_1A_2(T) = A_1A_2(t) \ldots\ldots - q'$
$(A_1 + A_2)(t) = A_1A_2(t) \ldots\ldots - L_t$	$(A_1 + A_2)(t) = A_1A_2(t) + q_1 + q_2 - L_T - q'$

D'après le *principe de l'état initial et de l'état final* on peut alors écrire :

$$L_T - L_t = q_1 + q_2 - q'.$$

Cette relation s'exprime de la manière suivante :

La différence entre les quantités de chaleur dégagées par une même transformation, s'effectuant à deux températures distinctes, est égale à la somme algébrique des quantités de chaleur absorbées par les composants et leurs produits dans l'intervalle des températures.

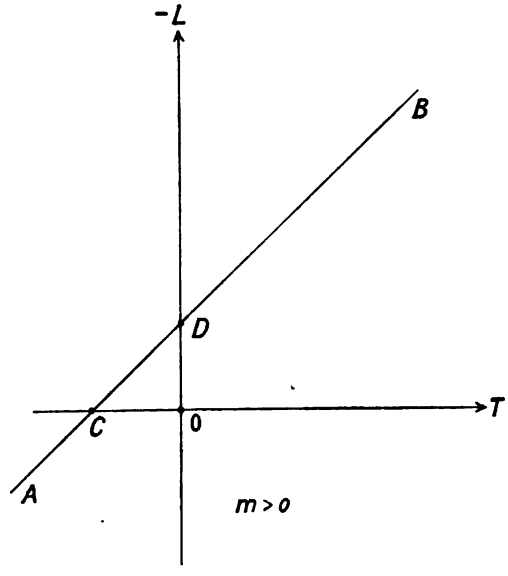

Fig. 17. — Variation de la chaleur dégagée dans une réaction.

S'il n'y a pas de changement d'état physique du système, on peut calculer q_1, q_2, q' par les chaleurs spécifiques. Quant à L_t, elle est directement mesurée au calorimètre.

D'une manière générale, soit :

$p_1\ p_2 \ldots\ldots p_n$ les poids des constituants;
$c_1\ c_2 \ldots\ldots c_n$ leurs chaleurs spécifiques;
$p'_1\ p'_2 \ldots\ldots p'_{n'}$ les poids des composés après la transformation;
$c'_2\ c'_2 \ldots\ldots c'_{n'}$ leurs chaleurs spécifiques.

On peut écrire, en admettant les chaleurs spécifiques constantes :

$$q_1 + q_2 + \ldots + q_n = (p_1c_1 + p_2c_2 \ldots + p_n c_n)\,(T - t) = (T - t)\,\Sigma\, pc$$
$$q'_1 + q'_2 + \ldots + q'_n = (p'_1c'_1 + p'_2c'_2 \ldots + p'_n c'_n)\,(T - t) = (T - t)\,\Sigma\, p'c'.$$

On déduit de là :

$$L_T - L_t = (T - t)\,(\Sigma\, pc - \Sigma\, p'c').$$

Si l'on admet $t = 0$ et si l'on pose :

$$\Sigma\, pc - \Sigma\, p'c' = m.$$

La valeur de m étant sensiblement constante, on a :

$$L_T - L_o = m\,T.$$

Donc : dans ce cas, *la différence entre les chaleurs dégagées à 0° et à la température T est proportionnelle à T.*

Les diagrammes des figures 17 et 17 *bis* sur lesquels les abscisses

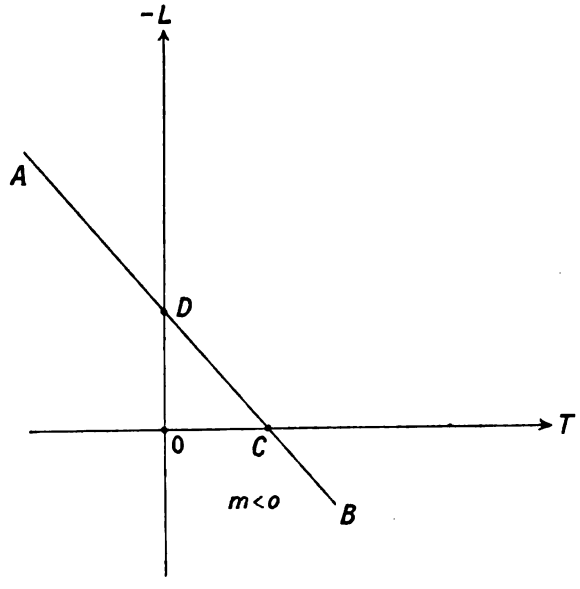

Fig. 17 *bis*. — Variation de la chaleur dégagée dans une réaction.

représentent les températures, et les ordonnées des quantités de chaleur — L, montrent les variations de la chaleur dégagée suivant la température et suivant que m est positif ou négatif.

Au point C, qui correspond à $L = 0$, il n'y a ni dégagement, ni absorption de chaleur. La température θ correspondante est désignée sous le nom de *température d'inversion.*

Si $m > 0$, il y a augmentation de — L sur la ligne CB, diminution sur la ligne CA (fig. 17).

Si $m < 0$ l'augmentation de — L a lieu de C vers A c'est-à-dire pour les températures décroissantes. — L diminue au contraire pour les températures croissantes sur la ligne CB (fig. 17 *bis*).

Il résulte de là que si l'on considère la chaleur dégagée dans la transformation comme mesure de l'*affinité* des corps réagissants, cette affinité est variable avec la température.

B. — Lois des transformations irréversibles

Les transformations irréversibles, donnant lieu à des réactions complètes, dégagent des quantités de chaleur plus ou moins grandes, suivant les changements chimiques qui s'effectuent dans le système. Si l'on étudie expérimentalement les chaleurs dégagées, on trouve que, dans la plupart des cas, le changement chimique qni s'effectue est celui qui dégage le plus de chaleur.

En se basant sur ses expériences, Berthelot a été amené à formuler une loi des transformations irréversibles, connue sous le nom de *principe du travail maximum :*

Tout changement chimique, accompli sans l'intervention d'une énergie étrangère, tend vers la production du corps ou du système de corps qui dégage le plus de chaleur par sa formation.

Un certain nombre de réactions font exception à ce principe qu'on a été ainsi amené à remplacer par un autre s'appliquant à tous les cas. Ce nouveau *principe thermodynamique* s'énonce comme suit :

Toute transformation chimique irréversible tend vers la production du système qui dégage le plus de chaleur non compensée.

Tandis que le principe de Berthelot considère la chaleur totale de formation, le second principe ne s'occupe que de la chaleur non compensée. Il s'agit par suite de définir la *chaleur non compensée*, qui correspond au *travail non compensé*.

Toute réaction qui donne lieu à un courant voltaïque peut être utilisée pour la définition et la mesure de la chaleur non compensée. Quand le circuit électrique est ouvert, la quantité de chaleur dégagée est Q; avec le circuit fermé, la chaleur dégagée dans la pile est q, et une quantité de chaleur q' est produite dans le circuit.

Les expériences de Favre et de Raoult ont montré que la somme $(q + q')$ est inférieure à Q, et qu'il y a par suite, une certaine quan-

tité de chaleur q_1 qui est dissimulée quand le circuit est fermé. Cette quantité de chaleur q_1 peut être considérée comme *chaleur compensée ;* et la chaleur q' qui se manifeste dans le circuit est précisément égale à la partie *non compensée* de la chaleur de réaction disparaissant dans la pile lorsque le circuit est fermé. On sait mesurer la chaleur q' produite dans le circuit, ce qui donne la chaleur non compensée.

Dans le principe de Berthelot, le travail considéré est équivalent à la totalité de la chaleur de la réaction ; dans le principe thermo-dynamique, le travail est celui que la réaction peut produire par l'intermédiaire d'une machine. Il est facile de comprendre la différence entre les deux énoncés, quand la transformation irréversible ne produit aucun changement de volume du système, ce qui est le cas le plus fréquent dans les réactions effectuées au calorimètre.

On voit que la chaleur non compensée est équivalente à la puissance motrice théorique que peut créer la réaction. Si la tranformation peut être effectuée d'une manière réversible, on calcule la puissance motrice correspondante et on en déduit immédiatement la chaleur non compensée. D'une manière générale une transformation réelle irréversible peut être ramenée de son état final à son état initial par *voie réversible* à condition qu'on utilise des sources de chaleur pour la nouvelle transformation. La quantité à fournir par ces sources est précisément égale à la chaleur non compensée.

Il existe une expression analytique de ce travail non compensé qu'on peut déterminer en considérant ce qu'on appelle l'*entropie d'un système*. Quand un système passe d'un état d'équilibre à un autre, la variation de l'entropie est la valeur de l'intégrale $\int \frac{dQ}{T}$ dans le même changement. Les valeurs absolues de cette entropie sont tout à fait arbitraires, et l'on peut choisir librement, pour chaque phase d'un système, un état auquel on attribue à la fois une énergie et une entropie nulles. Les valeurs de l'énergie et de l'entropie, pour tout corps composé pris sous un état donné, sont alors complètement déterminées.

D'après la définition de l'entropie, généralement représentée par S, *la valeur de l'entropie au point* $A = S_A$ *est mesurée par* $\int \frac{dQ}{T}$ *dans toute transformation réversible dans laquelle les phases sont amenées*

de l'état où leur énergie et leur entropie sont nulles, jusqu'au composé pris dans l'état considéré en A.

S'il s'agit d'un cycle réversible AB, la variation de l'entropie est :

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} = S_B - S_A. \tag{10}$$

Si le cycle réversible est fermé, on a :

$$\int \frac{dQ}{T} = 0. \tag{11}$$

On peut dire encore que S_A et S_B sont les valeurs de la fonction $\int \frac{dQ}{T}$ quand on y remplace les facteurs qui définissent l'état du système par leurs valeurs aux points A et B.

Dans le cas d'un cycle réversible, il y a entre dQ et ds la relation :

$$dQ = T ds. \tag{12}$$

En ce qui concerne les transformations irréversibles, Clausius a démontré que *la somme algébrique des chaleurs entrant en jeu dans toutes les transformations qui s'effectuent dans un cycle fermé ne peut être que positive; à la limite elle peut être nulle.*

Si l'on considère comme positives les chaleurs reçues par le système, et comme négatives les chaleurs cédées, la somme de toutes les transformations qui surviennent dans un cycle fermé est $-\int \frac{d}{TQ}$.

On a donc dans le cas d'une transformation irréversible

$$\int \frac{dQ}{T} \leq 0. \tag{13}$$

et

$$dQ \leq T\, ds. \tag{14}$$

Pour un cycle AB non fermé et irréversible, on a :

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} \geq S_B - S_A \tag{15}$$

et si l'on désigne par P une valeur essentiellement positive, on peut écrire :

$$-\int_A^B \frac{dQ}{T} = S_A - S_B + P. \tag{16}$$

La variation de l'entropie $(S_A - S_B)$ représente la *transformation compensée;* P est la *transformation non compensée*, toujours positive.

Pour intégrer $\int \frac{dQ}{T}$ il faut connaître Q en fonction de T, ce qui n'a pas lieu en général. Dans le cas de transformations isothermes irréversibles, la relation (16) devient :

$$-Q = T(S_A - S_B) + PT$$

$T(S_A - S_B)$ représente *la chaleur compensée;*
PT est *la chaleur non compensée.*
Si le système effectue un cycle fermé, on a :

$$P = -\int \frac{dQ}{T}.$$

Voici quelques exemples de transformations non compensées :

1° Si, pendant la transformation, le frottement produit dans un corps à la température T une quantité de chaleur Q, la transformation non compensée est $\frac{Q}{T}$.

2° Si une quantité de chaleur Q passe par conductibilité d'un corps à température T_1 à un autre corps de température T_2, la transformation non compensée est

$$Q\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right).$$

On voit que la quantité de chaleur — Q dégagée dans une transformation irréversible a pour expression :

$$-Q = T(S_A - S_B) + TP.$$

On a aussi :

$$-Q = U_A - U_B.$$

Le sens dans lequel s'effectue cette transformation n'est donc pas déterminé par la chaleur totale dégagée $U_A - U_B$, mais bien par la chaleur non compensée qui peut être utilisée sous forme de travail mécanique. Dans ces conditions, il peut arriver que la variation d'entropie $S_A - S_B$ soit négative et plus grande en valeur absolue que la valeur de P toujours positive. La transformation est cependant réalisable, et elle se produit, bien qu'elle donne lieu à une absorption de chaleur.

Dans un grand nombre de cas, surtout lorsque le système ne change pas d'état, les variations d'entropie sont assez petites par rapport à P, surtout quand il s'agit de réactions dégageant beaucoup de chaleur. La chaleur utilisable sous forme de puissance motrice diffère alors peu de la chaleur de réaction, et, en fait, le principe de Berthelot n'est à modifier que dans quelques cas spéciaux où la variation de l'entropie est relativement trop grande.

Principe de Carnot-Clausius. — On a admis précédemment le théorème de Clausius relatif à la variation d'entropie qui est nulle dans un cycle fermé. Ce théorème se démontre facilement en partant du principe de Carnot-Clausius qui peut s'énoncer de la manière suivante :

Dans toute transformation qui s'effectue entre deux sources de chaleur, le rapport de la chaleur transformée en travail à la chaleur transmise à la source froide est indépendant de la nature du système.

Si l'on représente par :

Q_1 la chaleur empruntée à la source chaude T_1 ;
Q_2 la chaleur restituée à la source froide T_2;
la chaleur transformée en travail est $Q_1 - Q_2$.

Le théorème de Carnot-Clausius s'exprime alors par la relation :

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \varphi\,(T_1\,T_2). \tag{17}$$

Cette relation représente le rapport de la chaleur effectivement utilisée à la chaleur totale empruntée ; on peut la désigner sous le nom de *coefficient économique* de la transformation. Elle ne dépend que de la température.

La fonction $\varphi\,(T_1\,T_2)$ s'obtient en appliquant le principe de Carnot-Clausius à un système formé par une phase gazeuse à laquelle on fait parcourir un cycle de Carnot formé des deux lignes isothermes T_1, T_2, et de deux lignes adiabatiques. Avec les gaz parfaits on trouve :

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}\,. \tag{18}$$

Le coefficient économique $\frac{T_1 - T_2}{T_1}$ du cycle de Carnot s'applique à

toute transformation qui s'effectue entre les deux températures T'_1 et T_1.

C. — Lois des transformations réversibles

Les transformations réversibles ne se produisent que dans les systèmes en équilibre ; leur étude revient par suite à celle du déplacement de l'équilibre.

Pour déterminer les conditions d'équilibre d'un système à plusieurs phases, on peut supposer que ces phases ne sont soumises à aucune action produite par la gravité, par l'électricité, par des forces élastiques ou par des tensions superficielles ou capillaires.

On connaît actuellement deux lois qui s'appliquent aux transformations réversibles. L'une est la loi de *H. Le Chatelier*, ou *loi de l'action et de la réaction ;* l'autre est la *loi de Gibbs* ou *loi des phases.* La première est en quelque sorte purement qualitative, elle donne le sens de la transformation ; la seconde permet, dans un grand nombre de cas, de mesurer la grandeur des transformations.

Loi de H. Le Chatelier ou loi d'égalité de l'action et de la réaction. — La première idée sur les transformations dans l'équilibre mobile paraît avoir été émise par van t'Hoff ; elle ne s'applique qu'aux variations de température.

La loi de Le Chatelier est beaucoup plus générale, elle a été énoncée pour tous les facteurs de l'équilibre, et en particulier pour la température, la pression et la condensation, qui constituent les seuls facteurs des transformations chimiques. C'est une loi expérimentale déduite d'un ensemble d'études sur les équilibres chimiques. La voici dans toute sa généralité :

La modification produite dans un système de corps à l'état d'équilibre par une variation d'un des facteurs de l'équilibre est de nature telle qu'elle tend à s'opposer à la variation qui la détermine.

Si l'on applique cette loi aux différents facteurs : pression, température et condensation, on peut l'énoncer comme suit dans les différents cas.

1° *Facteur pression. — L'augmentation de la pression appliquée à un système chimique en équilibre amène une transformation qui tend à diminuer la pression et inversement.*

C'est ainsi que la compression abaisse le point de fusion des métaux et des alliages, si la fusion est accompagnée d'une diminution de volume ; dans le cas contraire, elle élève le point de fusion.

2° *Facteur température. — L'augmentation de la température d'un système chimique en équilibre amène une transformation qui tend à abaisser la température, et inversement.*

Par exemple, la transformation du soufre octaédrique en soufre prismatique, celle de la litharge rouge en massicot jaune, qui sont accompagnées d'une absorption de chaleur, sont favorisées par une élévation de température.

Lorsque la réaction dégage peu ou pas de chaleur, l'état d'équilibre est sensiblement indépendant de la température.

3° *Facteur condensation. — L'augmentation de condensation d'un élément d'un système en équilibre détermine une transformation dans un sens tel qu'une certaine quantité de cet élément disparaisse, ce qui tend à diminuer sa condensation.*

L'influence de la condensation sur le déplacement de l'équilibre explique l'*action de masse* qui intervient dans un grand nombre de réactions chimiques.

Loi de Gibbs ou loi des phases. — La loi de Gibbs a été déduite de considérations sur l'énergétique et sur la thermodynamique. C'est une loi théorique qui s'applique à tous les systèmes en équilibre.

Le cas le plus simple à étudier est celui de l'équilibre d'un système enfermé dans une enveloppe rigide et immobile, non conductrice de la chaleur, et inaltérable par les substances qu'elle renferme. Ce système peut être formé par une ou plusieurs phases, et le système le moins compliqué est évidemment celui à une seule phase.

a) Loi d'équilibre d'un système a une seule phase. — 1° Lorsqu'un système, satisfaisant aux conditions précédentes, subit une transformation qui fait varier son énergie interne, son volume, et qui dégage ou absorbe une certaine quantité de chaleur, d'après le principe d'Helmholtz, la somme des variations des différentes énergies est nulle.

Soit :

U l'énergie interne du corps ;

T sa température absolue ;
Q la chaleur absorbée ;
p et v la pression et le volume.

On peut écrire que la variation de l'énergie thermique est égale à la somme des variations de l'énergie interne et de l'énergie élastique.

$$EdQ = dU + pdv$$

ou bien :

$$dU = ET \frac{dQ}{T} - pdv$$
$$= ETds - pdv.$$

ETds représente le travail équivalent à la chaleur reçue,
pdv le travail accompli par le système dans sa transformation.
La loi d'équilibre est ainsi :

$$dU = ETds - pdv. \tag{19}$$

2° Si l'on fait varier les poids des divers constituants de la phase (le poids total de la phase restant constant), il faut ajouter au second membre de l'équation précédente une série de termes résultant de la variation de l'énergie chimique.

Soit :

m, la masse d'un constituant ;
μ, l'accroissement d'énergie du système, produit par une variation de masse égale à l'unité, l'entropie et le volume du corps restant constants.

La loi d'équilibre devient alors .

$$dU = ETds - pdv + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \dots + \mu_n dm_n. \tag{20}$$

Les valeurs de $\mu_1\ \mu_2 \dots \mu_n$ sont les *potentiels chimiques* des différents constituants. Si l'on suppose que l'entropie, le volume du système restent constants, le potentiel μ_1 est la dérivée partielle de l'énergie par rapport à m_1 :

$$\mu_1 = \frac{dU}{dm_1}.$$

Chaque potentiel est rapporté à une quantité pondéralement équivalente de chaque constituant.

b) Loi d'équilibre d'un système a plusieurs phases. — Un système à plusieurs phases ne peut être en équilibre que si chaque phase est à la même température et à la même pression. Si cette condition n'était pas satisfaite, il y aurait des déplacements de chaleur d'une phase sur l'autre et le système ne serait pas en équilibre. On peut admettre, et c'est là l'hypothèse de Gibbs, que les potentiels des différents constituants sont égaux dans tout le système.

Soit :

φ le nombre des phases,

n le nombre des constituants.

Les conditions d'équilibre donnent les équations suivantes :

$$\begin{array}{l} t' = t'' = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots = t^{\varphi} \\ p' = p'' = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots = p^{\varphi} \\ \mu'_1 = \mu''_1 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots = \mu^{\varphi}_1 \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \mu'_n = \mu''_n \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots = \mu_n^{\varphi} \end{array}$$

Le nombre des équations de chaque ligne est $(\varphi - 1)$; le nombre des lignes est $(n + 2)$; le nombre total des équations est alors de

$$(n + 2)(\varphi - 1).$$

Mais, pour définir une phase il faut connaître sa température, sa pression, et la condensation *relative* des n constituants. Pour chaque phase, le nombre des inconnues est ainsi :

$$2 + n - 1 = n + 1$$

et pour les φ phases,

$$(n + 1)\varphi.$$

Les $(n + 1)\varphi$ variables sont donc reliées par $(n + 2)(\varphi - 1)$ équations, et, par suite le nombre des variables indépendantes est seulement :

$$(n + 1 - \varphi) - (n + 2)(\varphi - 1) = n + 2 - \varphi.$$

De là, la loi des phases :

Loi des phases. — *Dans un système matériel en équilibre où interviennent des variations d'énergie thermique, d'énergie élastique et d'énergie chimique, si n est le nombre des constituants et φ le nombre des phases, le nombre des facteurs de l'équilibre qu'on peut faire varier d'une manière indépendante est $n + 2 - \varphi$.*

Ce nombre $n + 2 - \varphi$ est la *variance* du système ; dans un système en équilibre le nombre des facteurs qu'on peut faire varier d'une manière indépendante, sans changer l'équilibre, est égal à la variance.

Suivant que celle-ci est 0, 1, 2, 3, on dit qu'un système est *invariant*, *monovariant*, *divariant*, etc.

On n'a jamais observé de variances négatives ; ce serait d'ailleurs un fait contraire à la règle des phases.

Il y a lieu de remarquer que l'énoncé précédent suppose qu'en dehors de l'énergie chimique n'interviennent que deux autres modes d'énergie, l'énergie élastique et l'énergie thermique. D'autres modes d'énergie peuvent également varier dans certains systèmes, par exemple l'énergie électrique. Dans ce dernier cas, le chiffre 2 qui entre dans la variance doit être remplacé par le chiffre 3.

D'une manière générale, si e désigne le nombre des modes d'énergie qui se transforment dans le système, en plus de l'énergie chimique, la variance du système s'exprime par le nombre

$$n + e - \varphi.$$

Telle est la loi de Gibbs ou loi des phases, qui peut recevoir d'importantes applications dans l'étude de toutes les transformations.

D. — Lois numériques des équilibres

Quand un système chimique est à l'état d'équilibre stable, sous l'action des facteurs de l'équilibre température et pression, il existe certainement une certaine relation entre ces facteurs. Si l'on fait varier ces facteurs d'une manière continue, le système varie lui-même d'une manière continue, et, à chaque instant, il est en équilibre avec ces facteurs dont il ne diffère que d'une quantité infiniment petite. Le système est donc dans un état d'*équilibre stable* et en même temps *mobile*.

Il semble que la relation cherchée doit être d'autant plus simple que la variance du système est moins grande, et il convient de considérer successivement les systèmes monovariants, les systèmes divariants et les systèmes trivariants. Dans chacun de ces systèmes, il y a lieu de plus d'examiner d'abord le cas le plus simple, celui d'un système à un seul constituant.

a) Systèmes monovariants. 1° *Système à un seul constituant.* — Un tel système est représenté par un liquide surmonté de sa vapeur.

Soit un liquide de poids égal à l'unité, qui, à la température absolue T, occupe un volume v sous la pression maxima de sa vapeur p. On lui fait parcourir un cycle fermé ABCD entre les températures T et T — dT, à l'aide des transformations isothermes et adiabatiques suivantes (fig. 18) :

1° Sur AB, vaporisation complète à T et p constantes, le volume devient v' ;

2° Sur BC, détente adiabatique de la vapeur ; le volume devient $v' + dv'$, la pression $p - dp$, la température T — dT ;

3° Sur CD, compression isotherme à pression constante ;

4° Sur DA compression adiabatique pour revenir au point de départ.

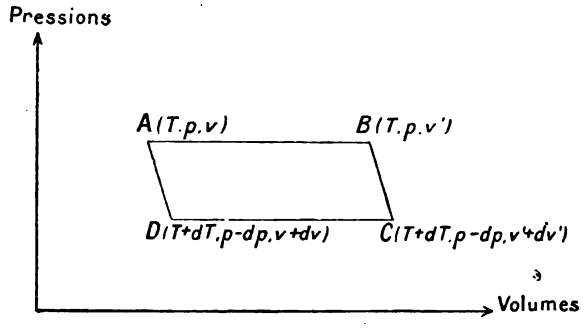

Fig. 18. — Cycle de Clapeyron.

Le système décrivant un cycle fermé, réversible, la variation de son énergie est nulle, et la relation d'équilibre se réduit à :

$$E dQ = d\mathfrak{T}$$

et le travail produit $d\mathfrak{T}$ est égal à l'aire du cycle ABCD :

$$d\mathfrak{T} = (v' - v)\, dp. \tag{21}$$

Si l'on désigne par :

L la chaleur de volatilisation du liquide à la température T, empruntée à la source T ;

dQ la quantité de chaleur transformée en travail ;

La chaleur cédée à la source froide T — dT est représentée par L — dQ.

D'après le principe de Carnot-Clausius, on peut écrire :

$$\frac{L - (L - dQ)}{L} = \frac{T - (T - dT)}{T}$$

d'où

$$LdT - TdQ = 0.$$

Si l'on combine cette relation avec la relation (21), l'on obtient l'*équation de Clapeyron*.

(21 *bis*) $$L = (v' - v)\frac{T}{E}\frac{dp}{dT}.$$

2° *Système à deux constituants.* — Un système monovariant à deux constituants est formé de trois phases. On peut prendre comme exemple la dissociation d'un composé binaire en ses deux constituants ; en particulier, il est intéressant d'étudier la dissociation du carbonate de calcium.

Puisque le système est monovariant, il existe entre p et T, lorsque la dissociation se fait en vase clos, une relation de la forme :

$$p = f(T).$$

Le raisonnement appliqué à un liquide et à une vapeur saturée est également valable pour le système formé des trois phases suivantes : phase gazeuse (CO^2), deux phases solides (CaO et $CaCO^3$).

Soit :

L la chaleur absorbée par la dissociation ;

V le volume de $CaCO^3$;

V′ le volume de CaO + CO^2.

Le volume v du gaz est très sensiblement égal à V′ — V.

On a alors d'après la formule de Clapeyron

(22) $$L = \frac{T}{E} v \frac{dp}{dT}.$$

Mais d'après les lois de Mariotte et de Gay-Lussac :

(23) $$pv = RT$$

et si l'on substitue la valeur de v donnée par (23) dans l'équation (22), on trouve :

(24) $$\frac{dp}{p} - \frac{E}{R} L \frac{dT}{T^2} = 0$$

d'où l'on déduit :

$$\mathcal{L}_n p - \frac{E}{R} \int L \frac{dT}{T^2} = \text{constante.} \tag{24 bis}$$

Les constantes E et R sont connues :

$$E = 423{,}5$$
$$R = p_0 v_0 \alpha.$$

Le calcul de R est facile ; p_0 représente la pression atmosphérique en kilogrammes par mètre carré, c'est-à-dire

$$100 \times 7{,}6 \times 13{,}6 = 10\,336 \text{ kilogrammes.}$$

Le coefficient α est égal à $\frac{1}{273}$, et enfin v_0 dépend de l'unité de poids. Si v_0 représente en mètres cubes le volume occupé par le poids moléculaire du gaz exprimé en kilogrammes, on a $v_0 = 22{,}32$ mc.

Dans ce cas, la valeur de R est de 845,5, celle de $\frac{E}{R}$ est 0,5, et L représente la quantité de chaleur absorbée pour dissocier le poids moléculaire P_m exprimé en kilogrammes.

Si l'on exprime v_0 en mètres cubes et le poids moléculaire P_m en grammes, on a :

$$v_0 = 0{,}02232 \text{ m}^3$$

et

$$R = 0{,}8455$$

d'où l'on déduit :

$$A = \frac{E}{R} = 500.$$

La formule définitive peut donc s'écrire

$$\mathcal{L}_n p - 500 \int L \frac{dT}{T^2} = \text{constante.} \tag{25}$$

et L s'applique a la dissociation du poids moléculaire en grammes.

Entre les intervalles de température pour lesquels on peut considérer L comme constant ou comme égal à $aT + b$, si l'on considère également v comme constant, on peut écrire d'après la relation (22) :

$$dp = K \frac{dT}{T}$$

K étant une constante variable suivant les corps.

On déduit de là

$$p = K \mathcal{L}_n T + \text{constante}.$$

b) Systèmes trivariants constitués par une seule phase. — Les lois numériques des systèmes divariants, applicables surtout aux dissolutions, n'interviennent généralement pas dans les opérations métallurgiques, et il semble inutile de les considérer ici. Il est par contre un cas plus compliqué, qui se présente en particulier dans les phénomènes de combustion, et dont il est important d'indiquer les lois.

C'est le cas de la dissociation d'un gaz composé, en deux autres simples ou composés, autrement dit, c'est le cas de la dissociation dans une phase gazeuse.

Un tel système est trivariant ; il est formé par une seule phase et par deux constituants. Les états d'équilibre sont donnés par la *formule de van t'Hoff*.

D'une manière générale cette formule s'applique à tous les systèmes homogènes en équilibre, quelle que soit leur variance.

Soit :

n_1 n_2 n_3 n_4 le nombre des molécules de chaque gaz ;

p_1 p_2 p_3 p_4 les pressions des gaz correspondant à l'équilibre ;

L, la chaleur latente de transformation, à pression et à température constantes, dégagée par les n_1 n_2 molécules du premier système se transformant en n_3 n_4 molécules du second système.

Une formule approchée, établie par van t'Hoff, s'écrit :

$$\mathcal{L}_n \frac{p_1^{n_1} p_2^{n_2}}{p_3^{n_3} p_4^{n_4}} - A \int \frac{L dT}{T^2} = \text{constante}. \tag{26}$$

Cette formule devient dans l'équilibre isotherme :

$$\frac{p_1^{n_1} p_2^{n_2}}{p_3^{n_3} p_4^{n_4}} = \text{constante}. \tag{27}$$

Pour préciser la signification de n_1 n_2 n_3 n_4, il n'y a qu'à considérer la dissociation de l'anhydride carbonique :

$$2\,\overset{G}{CO} + \overset{G}{O^2} = 2\overset{G}{CO^2}$$

$$n_1 = 2 \quad n_2 = 1 \quad n_3 = 2.$$

A une température déterminée, il existe pour chaque gaz, entre sa pression p_1 et sa condensation moléculaire c_1, une relation de la forme :

$$c_1 = a\, p_1$$

a étant une constante pour tous les gaz.

Si p et c désignent la pression et la condensation moléculaire de l'ensemble du système gazeux, on a également :

$$c = ap,$$

d'où l'on déduit : $$p_1 = \frac{p}{c}\, c_1.$$

Mais il n'y a qu'à considérer les rapports des condensations relatives des constituants gazeux et de la phase gazeuze tout entière. On peut donc prendre $c = 1$, et l'on a alors :

$$p_1 = pc_1.$$

En remplaçant p par cette valeur dans la relation (26), on trouve :

$$\mathcal{L}n\, \frac{(pc_1)^{n_1}\,(pc_2)^{n_2}}{(pc_3)^{n_3}\,(pc_4)^{n_4}} - \mathrm{A}\int \frac{\mathrm{L}\, dT}{T^2} = \text{constante.}$$

Si l'on désigne la somme $n_1 + n_2 - (n_3 + n_4)$ par N on obtient finalement :

$$\text{(28)} \qquad \mathrm{N}\mathcal{L}n\, p + \mathcal{L}n\, \frac{c_1^{n_1}\, c_2^{n_2}}{c_3^{n_3}\, c_4^{n_4}} - \mathrm{A}\int \frac{\mathrm{L}\, dT}{T_2} = \text{constante.}$$

et A est égal à 500 puisqu'il s'agit ici de condensations moléculaires.

Telle est la relation qui permet de calculer les transformations des systèmes homogènes.

Pour effectuer l'intégrale $\int \frac{\mathrm{L}\, dT}{T^2}$, il est nécessaire de connaître L en fonction de T. D'après le principe de l'état initial et de l'état final, la différence entre la chaleur de dissociation L, à la température T, et celle, désignée par L_0 à la température $T_0 = 273°$ (températures absolues), est définie par la différence des chaleurs d'échauffement à la température T des éléments du système initial et des éléments du système final.

A la pression atmosphérique prise comme unité, $\mathcal{L}_n p$ est nul, et la formule se réduit à :

$$\text{(29)} \qquad \mathcal{L}_n\, \frac{c_1^{n_1}\, c_2^{n_2}}{c_3^{n_3}\, c_4^{n_4}} - \mathrm{A}\int \frac{\mathrm{L}\, dT}{T^2} = \text{constante.}$$

A une température déterminée, l'intégrale est constante, et si l'on pose :

$$A \int \frac{L\,dT}{T^2} + \text{constante} = \mathcal{L}_n\, K_T. \tag{30}$$

On obtient pour la loi de variations des masses :

$$\frac{c_1^{n_1}\, c_2^{n_2}}{c_3^{n_3}\, c_4^{n_4}} = K_T. \tag{31}$$

Mais la constante de la relation (29) peut être déterminée par une expérience faite à une certaine température. La valeur de cette constante permet ensuite de déterminer K_T aux diverses températures à l'aide de la relation (30).

On déduit de là que, dans un système en équilibre formé par une seule phase (système homogène) à quatre constituants, si l'on connaît la condensation de trois constituants, celle du quatrième est donnée par la relation (31). C'est ainsi qu'on peut déterminer la condensation de la vapeur d'eau dans une phase gazeuse contenant trois autres gaz tels que l'anhydride carbonique, l'oxyde de carbone et l'hydrogène.

La formule de van t'Hoff s'applique également aux solutions liquides homogènes sous la forme :

$$\mathcal{L}_n \frac{c_1^{n_1}\, c_2^{n_2}}{c_3^{n_3}\, c_4^{n_4}} - A \int \frac{L\,dT}{T^2} = \text{constante}.$$

Les indices 1 et 2 s'appliquent au système initial ; les indices 3 et 4 au système final.

Le liquide dissolvant n'intervient pas dans la formule ; il en est de même des éléments précipités à l'état solide.

CHAPITRE V

ÉNERGIE ÉLASTIQUE

GÉNÉRALITÉS

Les corps solides tels que les métaux, les corps liquides et les gaz sont aptes à subir certaines transformations, certains changements qui causent des variations dans leur énergie élastique. Il en est ainsi dans une barrette de métal soumise à des essais de traction ou de compression. De même, l'énergie élastique d'un corps gazeux est fonction de la pression à laquelle il est soumis.

L'utilisation de l'énergie élastique n'intervient que rarement dans les opérations métallurgiques. On peut citer l'apport de cette énergie fait, dans un fourneau, par du vent comprimé. Dans le bilan d'une opération, ces variations devraient régulièrement intervenir, mais, le plus souvent, il est difficile de les évaluer, et elles sont trop faibles par rapport aux variations de l'énergie thermique pour qu'il y ait lieu d'en tenir compte.

Des changements importants ont lieu dans l'état élastique d'un métal, quand celui-ci est soumis à l'action du travail mécanique ou subit certains traitements calorifiques. Le travail de la forge, du laminage, la trempe, le recuit, le travail mécanique à froid sont autant de facteurs qui interviennent pour faire varier les propriétés élastiques du métal, et les amener au degré le meilleur pour l'utilisation qu'on se propose de faire de la pièce en traitement.

Plus grande est l'énergie élastique du métal, plus forte est la charge que celui-ci peut porter sans déformation permanente. Il importe donc de déterminer expérimentalement dans quelles limites on peut faire varier l'énergie élastique.

LIMITE D'ÉLASTICITÉ D'UN MÉTAL

On détermine généralement les propriétés élastiques des métaux par des essais de traction. Les barrettes d'essais prélevées sur la

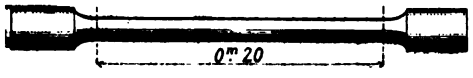

Fig. 19. — Barrette de traction.

pièce à étudier sont de petits cylindres de 0,20 m. de longueur sur 0,015 m. de diamètre. Elles portent, au delà de leurs extrémités, des renflements cylindriques destinés à être pris dans les mâchoires de l'appareil de traction (fig. 19).

Le principe d'un tel appareil se comprend facilement sur la figure 20 qui donne le schéma d'une balance de traction.

Les extrémités de l'éprouvette *ab* sont saisies dans des mâchoires. La mâchoire inférieure en *a*, est montée soit sur une vis, soit plutôt

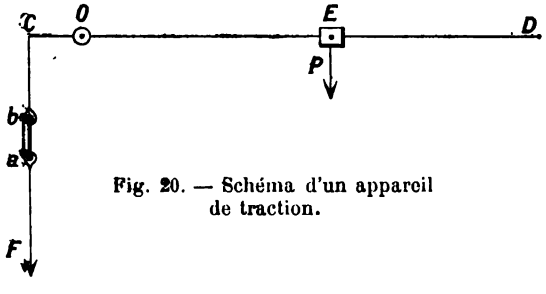

Fig. 20. — Schéma d'un appareil de traction.

sur un piston hydraulique qui peut exercer sur l'éprouvette un effort de traction variable, de haut en bas, représenté par F. La mâchoire supérieure en *b* est reliée par un système de tiges au point C, qui appartient au fléau horizontal CD d'une balance qui oscille autour du point fixe O. Sur le fléau se meut un poids P monté sur un curseur E.

On fait agir le piston hydraulique de traction, et l'on équilibre l'effort de traction en déplaçant le poids P sur le fléau qui doit rester horizontal. A chaque instant, l'équilibre du système est représenté par l'équation :

$$F \times CO = P \times EO.$$

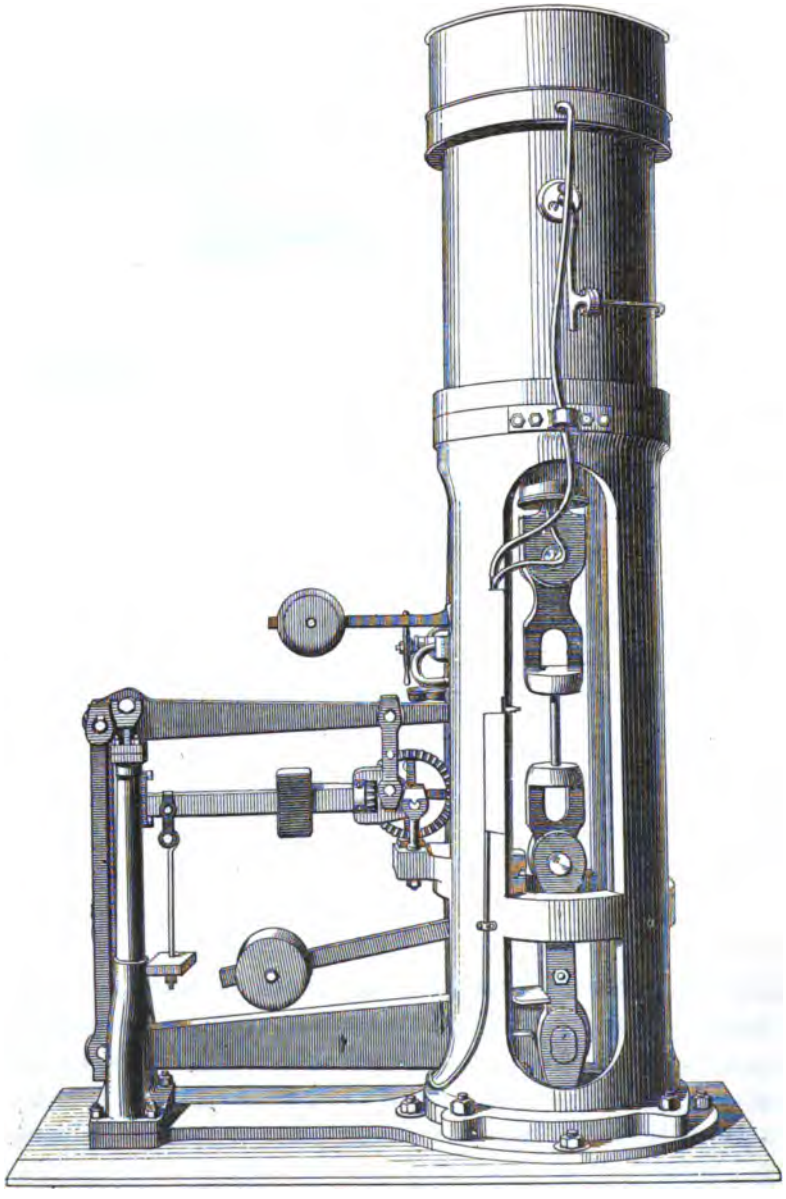

Fig. 21. — Balance pour les essais de traction (Aciéries de Saint-Étienne).

Mais P et CO sont constants, et si l'on pose :

$$\frac{P}{CO} = m.$$

La valeur de F, c'est-à-dire de l'effort de traction auquel est soumise l'éprouvette, est égale à :

$$F = m \times EO.$$

Le fléau de la balance est gradué de telle sorte qu'on lise directement la force F en kilogrammes.

La figure 21 représente une machine à essayer les métaux à la traction aux aciéries de Saint-Étienne. Dans cet appareil, la traction est produite par un piston hydraulique à la partie supérieure, le fléau de la balance est en bas et on a diminué sa longueur en le formant de deux fléaux, dont l'un agit par son grand bras sur le petit bras de l'autre.

Certaines machines d'essais sont disposées pour l'enregistrement des allongements de la barrette en fonction de l'effort de traction.

La variation d'énergie élastique de la barrette entre une charge de traction nulle et une charge p_1 est :

$$U_1 = \int_0^{p_1} p\, dV.$$

Soit :

P l'effort total de traction ;

d le diamètre de la barrette ;

L sa longueur;

K un coefficient qu'on peut appeler le coefficient d'élasticité :

On a :

$$p = \frac{P}{\frac{\pi d^2}{4}} \quad \text{et} \quad dV = \left(\frac{\pi d^2}{4}\right) dL$$

d'où l'on déduit :

$$p dV = P dL$$

et

$$U_1 = \int_0^{P_1} P dL.$$

Mais, tant que P ne dépasse pas une certaine limite, l'allongement est sensiblement proportionnel à l'effort de traction, c'est-à-dire :

$$dP = K dL.$$

Si l'on substitue cette valeur de dL dans la relation, on obtient :

$$U_1 = \int_0^{P_1} \frac{P_1 dP}{K} = \frac{P_1^2}{2K}.$$

Cette formule n'est applicable que si la charge de traction ne développe aucun allongement permanent du métal. La charge enlevée, la barrette revient à sa longueur primitive. La charge limite au-dessus de laquelle la barrette prend un allongement permanent correspond à la *limite élastique* du métal.

On voit ainsi que *la variation d'énergie élastique produite par une charge de traction inférieure à la limite élastique est proportionnelle au carré de la charge de traction.*

L'allongement de la barrette en fonction de la charge de traction peut être représenté par un diagramme que certaines machines d'essais donnent directement.

Quand on soumet à un effort de traction progressivement croissant une barrette, l'expérience montre que son allongement varie

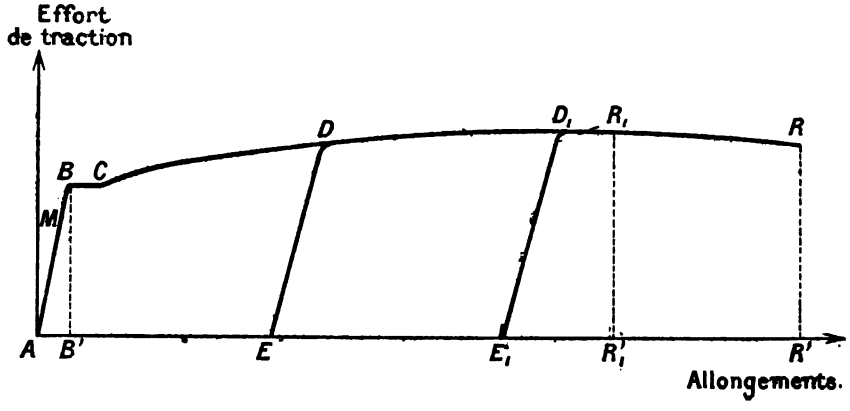

Fig. 22. — Diagramme des allongements par un effort de traction croissant.

d'une manière très sensiblement proportionnelle à l'effort de traction. On obtient ainsi la portion de courbe AM (fig. 22). Si, à ce moment, on supprime la traction, la barrette revient à son état primitif. Si on la remet en charge, elle passe par les mêmes états sur la ligne AM.

L'effort de traction continuant à augmenter, les états successifs de la barrette sont représentés par la ligne MB, qui s'infléchit un peu avant le point B. A un moment donné, on constate qu'à une variation infiniment petite de l'effort de traction, correspond un allongement très notable qui donne un palier horizontal BC.

A partir du point B, l'accroissement de l'effort de traction produit dans la barrette des allongements beaucoup plus grands que

dans la région AB, et l'on obtient une courbe CD, peu inclinée, qui s'interrompt brusquement au moment de la rupture de la barrette.

Le point B définit ce qu'on appelle la *limite d'élasticité*, c'est-à-dire la limite au-dessous de laquelle l'effort de traction doit rester, pour ne pas amener dans le métal de déformation permanente.

L'allongement de la barrette, à la limite d'élasticité, est AB′ et l'effort de traction BB′. La surface ABB′ exprime la variation de l'énergie élastique de la barrette entre une charge nulle et la charge correspondant à la limite d'élasticité.

Si l'effort de traction dépasse la limite d'élasticité, la barrette prend un allongement permanent et ne repasse plus par les états antérieurs. La courbe des allongements en fonction de la charge est représentée par la ligne CDR, le point R correspond à la rupture de l'éprouvette. La courbe s'abaisse légèrement avant le point R, ce qui tient à la diminution de section, la *striction*, qui se manifeste avant la rupture.

Quand la limite élastique est dépassée, la barrette, dont l'état est représenté par le point D, conserve un allongement permanent AE quand on supprime l'effort de traction. La ligne DE donne les états successifs de la barrette pendant la suppression de la traction.

Si la barrette ainsi traitée est de nouveau soumise à la traction, elle passe successivement par les états définis par la ligne EDR. La partie ED donne lieu à des allongements élastiques qui disparaissent en même temps que la charge de traction. Le point D est la limite élastique, et si on le dépasse, la barrette reprend des allongements permanents.

On voit que l'état d'un métal, dont la limite élastique a été dépassée, est différent de celui du métal initial. Sa limite élastique est plus grande que celle du métal initial, et comme la ligne DE est sensiblement parallèle à AB, l'énergie élastique du métal déformé est aussi généralement un peu plus grande.

Si, au cours d'un essai de traction, on supprime une ou plusieurs fois l'effort de traction dans la région des allongements permanents, la limite élastique du métal est augmentée dans une certaine mesure et se rapproche de la charge de rupture.

Il y a lieu de faire une autre remarque importante. Pour rompre l'éprouvette initiale, on consomme une quantité d'énergie mécanique

(travail mécanique) égale à l'aire totale ABRR'. Quand la barrette a été soumise à une charge de traction supérieure à la limite élastique, le travail mécanique nécessaire pour la rupture se réduit à l'aire EDRR'.

Une pièce, déformée par un allongement permanent, tout en présentant une limite élastique plus grande que la pièce initiale, est cependant plus fragile que celle-ci. Sa fragilité augmente quand l'al-

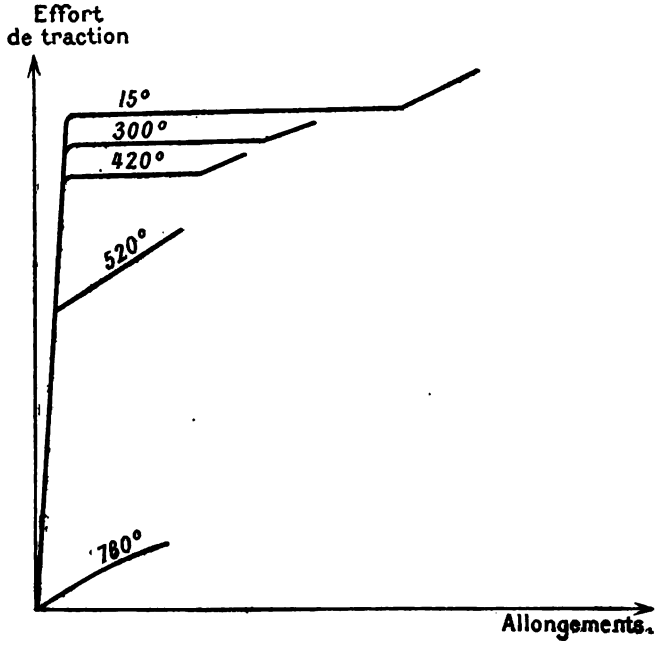

Fig. 23. — Courbes d'allongement à diverses températures.

longement permanent devient plus grand. Le travail mécanique nécessaire pour la rompre diminue, et il suffit d'un choc assez faible pour produire la rupture.

Toute déformation produite sur une pièce de métal par un travail effectué à froid, tel que martelage à froid, poinçonnage, etc., augmente en général la fragilité de la pièce travaillée. On dit que la pièce est *écrouie*. Il en est de même avec le refroidissement brusque dû à la trempe, qui conserve à la pièce un volume plus grand que celui de l'état initial.

L'action de la température modifie également l'énergie élastique

des métaux. En général, avec les métaux et alliages normaux, la limite élastique s'abaisse quand la température s'élève, et elle disparaît entièrement à une certaine température. La figure 23 ci-contre montre les courbes d'allongement des barrettes d'acier doux au carbone à diverses températures.

ÉNERGIE ÉLASTIQUE DU VENT SOUFFLÉ DANS UN FOURNEAU

Si l'on suppose que le vent soufflé est ramené à la température ordinaire, on a entre les pressions et les volumes la relation

$$pV = p_0V_0$$

Mais $V_0 = 1$ mètre cube, et p_0, la pression en kilogrammes exercée par une colonne de mercure de 0,76 m. de hauteur, est égale à 10 330 kilogrammes.

D'autre part la variation d'énergie élastique de l'air due à la compression $p - p_0$ est représentée par l'équation :

$$U = \int_{p_0}^{p} p dV.$$

Mais la relation précédente donne :

$$p = \frac{p_0V_0}{V} = \frac{10\,330}{V}$$

donc $$U = 10\,330 \int_{p_0}^{p} \frac{dV}{V} = 10330 \times \mathcal{L}_n \frac{V}{V_0}.$$

On peut également écrire :

$$V = 10\,330\ \mathcal{L}_n \frac{p_0}{p}.$$

L'augmentation de l'énergie élastique du vent soufflé, comprimé de la pression p_0 à la pression p et ramené à la température ordinaire est proportionnelle au logarithme des quotients $\frac{V}{V_0}$ ou $\frac{p_0}{p}$.

Si $p = 2p_0$ la variation de l'énergie élastique par mètre cube de vent soufflé est de 7160 kilogrammètres, correspondant à 17 calories.

CHAPITRE VI

ÉNERGIE CINÉTIQUE

GÉNÉRALITÉS

L'énergie cinétique ou force vive est le produit d'une quantité de mouvement par une vitesse. Celle-ci correspond au facteur *potentiel*, celle-là correspond au facteur *quantité* et est définie elle-même par le produit d'une masse par une vitesse.

Cette énergie est le résultat d'un choc, de la détente d'une masse de gaz, de la chute d'un corps, etc. Le plus souvent elle est produite par une transformation d'énergie mécanique ou d'énergie chimique, par exemple dans le forgeage au marteau-pilon et dans le tir des projectiles. Elle permet d'emmagasiner dans une masse relativement faible une grande quantité d'énergie, car celle-ci varie proportionnellement à la masse et au carré de la vitesse du corps en mouvement.

La lutte entre l'obus et la cuirasse est en quelque sorte une lutte entre l'énergie cinétique et l'énergie élastique. Si la première, au point d'impact, dépasse notablement la seconde, la cuirasse est fort endommagée et peut être traversée, à condition que l'obus ne se brise pas. Aussi cherche-t-on à durcir le plus possible la surface extérieure du blindage, afin que le projectile se heurte d'abord à un métal possédant une limite d'élasticité très élevée, et permettant à la région voisine du point d'impact d'absorber, concurremment avec celui-ci, une grande partie de la force vive de l'obus. Le durcissement de la surface a aussi pour but de briser la pointe de l'obus.

Mais un tel métal est, dans certaines circonstances, assez fragile et se brise facilement sous le choc. Aussi il est d'usage de ne durcir qu'une faible épaisseur de la plaque, et la partie non durcie forme en quelque sorte un matelas, qui, par sa déformation permanente,

est susceptible d'annuler une grande quantité d'énergie cinétique.

En métallurgie les applications de l'énergie cinétique sont très limitées ; et l'on peut s'en tenir à l'examen du rôle de cette énergie dans les trois manifestations suivantes :

a) Forgeage au marteau ;
b) Essais au choc ;
c) Régularisation de la puissance et de la vitesse des machines.

A. — Forgeage au marteau

Le forgeage des pièces au marteau-pilon montre un exemple de l'application de l'énergie cinétique dans une opération métallurgique. Le résultat cherché est la déformation de la pièce forgée et l'amélioration de ses qualités, notamment, l'augmentation de ses propriétés élastiques.

A côté de ces effets utiles, le choc du pilon en produit d'autres complètement inutiles et même nuisibles : tels sont par exemple le bruit, les secousses et les tremblements du sol. L'énergie utilisée n'est donc qu'une assez faible partie de l'énergie cinétique totale dépensée.

Il est facile de calculer celle-ci. Soit :

P le poids de la masse frappante en kilogrammes ;
g l'accélération due à la pesanteur en mètres (9,81) ;
v la vitesse de la masse frappante au moment du choc, en mètres par seconde ;
h la hauteur de chute du pilon en mètres.

L'énergie cinétique du piston au moment du choc est exprimée en kilogrammes par l'expression

$$Ph \text{ ou } \frac{Pv^2}{2g}.$$

On peut réaliser la mesure ainsi exprimée avec une infinité de valeurs de P et les valeurs de v correspondantes. Au point de vue des effets du choc, on conçoit qu'ils soient très différents suivant que, pour la même quantité d'énergie cinétique, la vitesse au moment du choc est plus ou moins grande.

Bien que le choc soit instantané, on peut en quelque sorte lui assi-

gner une très petite durée, et cette durée est d'autant plus petite que la vitesse est plus grande au moment du choc. La déformation produite sur le métal par la même quantité d'énergie dépensée est variable suivant la vitesse. Quand celle-ci est grande, seules les particules voisines des points choqués sont affectées par le choc ; la faible durée de celui-ci ne permet pas la transmission aux particules plus éloignées. C'est donc surtout sur la surface des pièces qu'agissent les marteaux légers à grande chute ; pour produire des changements internes il est nécessaire de recourir à des pilons lourds, arrivant sur la pièce avec une faible vitesse, et la pression due au choc peut se transmettre jusqu'au cœur du métal.

En fait, le poids d'un marteau doit être supérieur ou au moins égal au poids de la pièce forgée. Quant à la levée, on peut la régler à chaque coup, de manière à obtenir la quantité d'énergie cinétique nécessaire à la déformation qu'on se propose de faire subir à la pièce.

B. — Essais au choc

Les essais de traction, effectués sur des barrettes, donnent la limite élastique et la résistance du métal à la rupture, ainsi que les allongements correspondant aux différentes charges. Quand ils accusent, par la forme et la courbe des allongements, qu'une très faible quantité d'énergie mécanique suffit pour provoquer la rupture, les métaux correspondant sont certainement fragiles. Par contre, certains métaux tout en donnant des allongements suffisants, présentent aux chocs une très faible résistance, et, dans ce cas, les essais de traction ne donnent aucun renseignement sur le degré de fragilité du métal.

La *fragilité* consiste dans la propriété qu'ont certains corps de se rompre facilement sous l'action d'un choc. Celui-ci est produit par l'intervention subite d'une certaine quantité d'énergie cinétique, et l'on peut ainsi exprimer la mesure de la fragilité par la quantité d'énergie cinétique exactement suffisante pour produire la rupture au choc.

Les essais au choc ne sont comparables entre eux que s'ils sont effectués dans des conditions identiques. La barrette, de dimensions déterminées, repose sur deux appuis d'une certaine forme et à dis-

tance bien fixée. On détermine en son milieu une section de moindre résistance où la rupture doit se produire. L'entaille qui détermine la section de moindre résistance est faite toujours exactement de la même manière.

Deux procédés de mesure peuvent être utilisés. Dans l'un, on augmente successivement la hauteur de chute d'un mouton jusqu'à ce que l'éprouvette se brise au premier choc. Cette manière d'opérer exige l'essai d'un grand nombre d'éprouvettes, et il ne donne pas exactement la hauteur qui produit la rupture.

Un autre procédé, d'application plus facile, semble-t-il, consiste à faire tomber d'une hauteur suffisante, la même pour tous les essais, un mouton qui, au moment du choc, possède toujours la même énergie cinétique avec la même vitesse. Une partie de cette énergie est absorbée par la rupture de la barrette, l'autre partie reste libre et peut se mesurer au-dessous de la barrette, par la flexion d'un ressort.

Soit :

U_0 l'énergie cinétique du mouton au moment du choc ;

U_1 l'énergie cinétique subsistant après le choc.

L'énergie absorbée par la rupture est :

$$U = U_0 - U_1.$$

La valeur de U peut servir de mesure à la fragilité du métal. Elle est d'autant plus petite que la fragilité est plus grande.

Dans ce procédé, les mesures obtenues dépendent des facteurs qui interviennent dans l'énergie cinétique. Un mouton lourd, tombant d'une faible hauteur, donne des résultats moins précis qu'un mouton léger tombant de plus haut, et possédant au choc la même énergie cinétique. La fragilité mesurée est d'autant plus grande que le choc est plus instantané, c'est-à-dire que la vitesse est plus grande. Pour que les résultats obtenus dans les essais soient comparables, il est donc nécéssaire que les deux facteurs de l'énergie aient toujours la même valeur au cours des essais.

Il est d'ailleurs à remarquer que la même influence se retrouve dans les essais de traction. Si l'effort de traction est lentement croissant, si l'essai dure longtemps, on trouve en général, pour la limite élastique et la résistance à la rupture, des chiffres qui sont un peu plus élevés que si l'essai est conduit rapidement.

C. — Régularisation de la vitesse des machines

L'énergie cinétique joue un rôle important dans la régularisation de la vitesse des machines, surtout quand il s'agit de pièces tournantes.

Si l'on considère un laminoir composé de deux cylindres superposés entre lesquels on fait passer une pièce de fer chauffée, d'épaisseur un peu plus grande que l'écartement des cylindres, on constate qu'il produit sur la pièce en travail des déformations. Celles-ci absorbent une quantité d'énergie considérable qui résulte généralement d'une puissance mécanique.

Au moment du passage de la pièce entre les cylindres du laminoir, la puissance mécanique utilisée agit pour vaincre la résistance qu'offre la pièce aux déformations. Aussitôt la pièce sortie du laminoir, celui-ci tourne à vide, presque sans résistance, et l'accélération de vitesse qui en résulte immédiatement peut amener le bris des laminoirs ou des machines motrices.

Deux dispositions peuvent être mises en usage pour remédier à cet inconvénient. Dès que la pièce est passée entre les cylindres, on arrête la machine motrice et on la remet en marche en sens inverse, ce qui permet aux cylindres de reprendre la pièce pour un second passage également en sens inverse. De telles machines sont dites *réversibles;* elles ne possèdent aucun volant. La puissance de la machine motrice doit être supérieure à la résistance que presente le passage de la pièce entre les cylindres.

On peut, au contraire, profiter de la force vive que possède l'ensemble des machines et des laminoirs pour emmagasiner cette énergie dans certains appareils lourds, tournant à grande vitesse.

De là l'utilité d'un *volant* interposé entre la puissance motrice et la résistance du laminoir. Ce volant absorbe une partie de l'énergie produite par le moteur dès que la vitesse augmente par suite de la diminution de la résistance, et la restitue au moment où la pièce, engagée dans les cylindres, exige brusquement une grande consommation de travail. Sur le volant, l'énergie est emmagasinée à l'état d'énergie cinétique, dont les variations sont liées aux variations de vitesse angulaire du volant par la relation :

$$dU = Kvdv$$

K étant une constante facile à calculer pour chaque volant.

Les quantités d'énergie produites par le moteur en fonction du temps forment une courbe de forme sinusoïdale présentant des ondulations plus ou moins accentuées.

On voit ainsi que, pour produire un certain travail de laminage, la puissance de la machine motrice peut être beaucoup plus faible quand l'arbre moteur porte un volant. C'est là pour les laminoirs trios ou à trois cylindres, qui tournent toujours dans le même sens, un très grand avantage sur les laminoirs duos réversibles à la machine. Cette dernière disposition ne permet aucune application du volant, par suite des changements de sens de rotation que tout l'ensemble de l'appareil subit dans un très court espace de temps, et qui se produisent au laminage de chaque pièce. Il en résulte une consommation de *vapeur* tout à fait hors de proportion avec le travail effectif produit.

CHAPITRE VII

ÉNERGIE ÉLECTRIQUE

GÉNÉRALITÉS ET DÉFINITIONS

Depuis quelque vingt ans, les applications de l'énergie électrique dans les usines métallurgiques se sont développées d'une manière tout à fait remarquable. Généralement produite dans une station centrale de l'usine, cette énergie se distribue en tous les points des ateliers où elle apporte la puissance motrice à tous les appareils mécaniques, et, transformée en lumière, elle donne un éclairage intensif qui permet une surveillance effective des hommes et des machines.

En dehors de ces emplois, déjà très importants dans l'industrie métallurgique, l'électricité intervient parfois directement dans certaines opérations. Tantôt elle n'agit qu'en qualité de facteur accessoire ; tantôt au contraire elle joue le principal rôle dans la production de la chaleur et dans l'isolement de certains métaux.

Les deux principales applications de l'énergie électrique en métallurgie sont en effet la *production de la chaleur*, et la *dissociation ou la formation de certains composés* sous l'action du courant.

Avant d'en aborder l'étude, il est utile de rappeler les définitions des principales unités employées dans les mesures.

Quantité d'électricité. — L'unité de quantité est le *coulomb ;* c'est la quantité d'électricité nécessaire pour libérer de sa solution un poids de 0,00118 gr. d'argent et le déposer à l'état métallique.

Intensité d'un courant. — L'unité d'intensité est l'*ampère ;* c'est l'intensité qui fait passer, en un point, un coulomb en une seconde.

Résistance. — L'unité de résistance est l'*ohm.* C'est la résistance

offerte par une colonne de mercure de 1 millimètre carré de section et de 106 centimètres de longueur, à la température de zéro.

Force électromotrice. — L'unité de force électromotrice est le *Volt*. C'est la force électromotrice capable de maintenir un courant de 1 ampère dans un circuit dont la résistance est de 1 ohm.

Travail. — L'unité de travail est le *joule;* c'est le travail produit par 1 coulomb, pour une différence de force électromotrice de 1 volt.

Puissance. — L'unité de puissance est le *Watt;* c'est la puissance correspondant au travail de 1 joule par seconde.

Il existe entre ces différents éléments une relation qui est définie par la *loi d'Ohm :*

L'intensité d'un courant est proportionnelle à la force électromotrice et inversement proportionnelle à la résistance du circuit.

Cette loi s'exprime par la relation suivante :

$$\mathcal{E} = RI$$

I. — Effets thermiques de l'électricité.

TRANSFORMATION DE L'ÉNERGIE ÉLECTRIQUE EN ÉNERGIE THERMIQUE

Toute production de chaleur résultant d'une transformation d'énergie électrique constitue en général une opération fort peu économique. On conçoit qu'on puisse utiliser pour cet usage certaines chutes d'eau faciles à aménager ; mais, s'il faut avoir recours à des machines thermiques, le rendement en chaleur, après la transformation en énergie électrique, n'est qu'une très faible portion de l'énergie thermique initiale dépensée.

Il est cependant commode de recourir à cette transformation en chaleur, quand une très haute température est nécessaire, par exemple dans la réduction de la chaux et de l'alumine par le charbon. La température théorique de combustion des combustibles ordinaires ne dépasse guère 2 000 degrés ; pour aller au delà, il faut avoir recours à d'autres procédés, par exemple aux procédés électrothermiques.

Les hautes températures, résultant de la transformation de l'énergie électrique en énergie thermique, sont obtenues, soit par la formation d'un arc électrique qu'on projette sur la substance à chauffer, soit en faisant passer à travers cette substance un courant électrique d'une intensité suffisante pour la porter à la température voulue.

On évalue de 3 000 à 4 000 degrés la température de l'arc électrique, la température la plus élevée est au voisinage immédiat du pôle négatif.

La transformation de l'électricité en chaleur obéit à *la loi de Joule*, qui établit une relation entre la chaleur produite et les facteurs caractéristiques du courant électrique.

Loi de Joule. — Quand on fait passer un courant électrique dans un corps, celui-ci s'échauffe par suite de la résistance qu'il oppose au passage du courant. Une partie de l'énergie électrique se trouve ainsi transformée en énergie thermique, et la mesure de la chaleur produite est facile à obtenir.

La loi de la transformation donnée par Joule, peut s'énoncer de la manière suivante :

La chaleur dégagée par un courant passant à travers un corps est proportionnelle à la résistance de ce dernier, au carré de l'intensité du courant, et au temps pendant lequel passe le courant.

Si l'on désigne par :

W, la quantité d'énergie dégagée par seconde, exprimée en joules,

R, la résistance totale du corps, exprimée en ohms,

$\mathcal{E}$, la différence de potentiel entre les points du corps à l'arrivée et à la sortie du courant, exprimée en volts,

I, l'intensité du courant exprimée en ampères,

on obtient :

$$W = RI^2. \tag{31}$$

Quant à la résistance R, offerte par le corps au passage du courant, elle dépend de la nature et de la forme du corps. L'expérience montre que dans un fil cylindrique, *la résistance est proportionnelle à la longueur, inversement proportionnelle à la section, et proportionnelle à un facteur* ρ, *dépendant de la nature du corps et qu'on appelle la résistivité ou résistance spécifique.*

La résistance spécifique ρ est généralement exprimée en ohms-centimètres ; c'est la résistance que présente un centimètre cube du corps entre deux de ses faces parallèles.

Soit L la longueur d'un fil conducteur, S sa section. Si l'on exprime en ohms-mètres la résistance R, on obtient :

$$R = 100\,\rho\,\frac{L}{S}.$$

La quantité de chaleur développée par le passage du courant dans le fil conducteur s'exprime alors en calories-joules par la formule :

$$W = 100\,\rho\,\frac{L}{S}\,I^2. \tag{32}$$

Mais : 1 joule = 0,00024 calorie-kilogramme.

L'énergie thermique produite, exprimée en calories, est donc représentée par la relation :

$$W = 0{,}024\,\rho\,\frac{L}{S}\,I^2. \tag{32 bis}$$

La déperdition de chaleur par rayonnement et conductibilité est une fonction de la température ; si on la désigne par $f(T)$ on peut écrire, lorsque l'état d'équilibre est atteint :

$$W = f(T)$$

Cette équation donne la température maxima à laquelle le corps en expérience peut être porté.

L'élévation de température est très rapide, presque instantanée, quand elle s'applique à des corps de faible poids. Si l'on néglige les pertes de chaleur par rayonnement et conductibilité pendant les premières secondes, toute la chaleur fournie par le courant est alors employée à élever la température du corps.

Si l'on désigne par :

P, le poids du corps conducteur, en kilogrammes,
c_m, sa chaleur spécifique moyenne entre 0 et T,
n, la durée en secondes du passage du courant,

on a : $$nPc_mT = W.$$

Cette relation permet également de déterminer T au bout d'un certain nombre de secondes.

APPLICATIONS EN MÉTALLURGIE

Parmi les principales applications de la transformation de l'énergie électrique en énergie thermique, on peut citer : les petits fours électriques de laboratoire, la soudure électrique des métaux, le chauffage local d'un point d'une pièce en métal, la production d'une température très élevée pour la réduction et la fusion de tous les métaux.

Four de laboratoire. — Comme dans certains fours à moufles, la pièce à chauffer reçoit la chaleur uniquement par le rayonnement

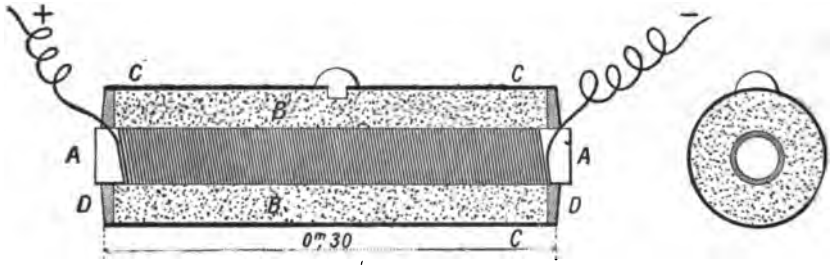

Fig. 24. — Four tubulaire électrique de laboratoire.

d'un tube de porcelaine dans lequel on la place. Ce tube, chauffé par un fil en spirale qui l'entoure extérieurement, constitue un four commode et pratique pour un grand nombre d'essais sur les métaux (fig. 24).

Le our se compose essentiellement d'un tube en porcelaine A de 0,30 m. de longueur, sur 0,035 m. à 0,040 m. de diamètre intérieur. Il est entouré d'un fil métallique régulièrement enroulé en spires dont la distance est parfois inférieure à un millimètre. Quand la température ne dépasse pas 1000 degrés, le fil métallique peut être en fer, ou en alliage fer-nickel. Pour les températures élevées, on ne peut employer qu'un fil de platine. Le diamètre des fils varie suivant la température à produire et la force électromotrice dont on dispose ; généralement les fils de fer atteignent quelques millimètres.

L'enroulement doit être fait très régulièrement pour que la température soit la même en tous les points du tube ; on peut se servir à cet effet d'une sorte de peigne en tôle qui sert à guider le fil d'après les spires voisines.

On fixe le fil sur le tube par un léger enduit de silicate de potassium et on peut ensuite entourer le tout d'amiante. Une autre disposition préférable consiste à monter extérieurement sur chaque bout du tube un disque de terre réfractaire D, d'environ 0,10 m. à 0,12 m. de diamètre, sur lesquels on fixe un cylindre en tôle C, formant l'enveloppe extérieure du four. Un trou ménagé dans la tôle permet de remplir l'intervalle autour du tube de porcelaine avec du menu charbon.

Soudure électrique. — Les températures élevées que peut donner l'énergie électrique en se transformant en énergie thermique, sont utilisées en métallurgie dans diverses occasions. Telle est par exemple l'application qui en a été faite à la soudure électrique des métaux.

Souvent cette soudure est produite par un *arc électrique* qu'on fait dévier à l'aide d'un électro-aimant sur les extrémités au contact des pièces à souder. L'inconvénient du procédé appliqué aux aciers, est la très haute température — plus de 3000° — qu'atteint presque immédiatement le métal, et d'où résultent certaines transformations chimiques, telles que la perte d'une grande partie du carbone, du manganèse et surtout du silicium.

On évite un tel inconvénient par le *procédé Thomson,* dont le principe consiste dans l'échauffement des points à souder par suite même de la résistance qu'oppose au courant électrique le contact des métaux.

Les deux pièces, serrées dans des étaux, sont mises au contact l'une de l'autre. Elles sont en relation avec un circuit électrique par des conducteurs fixés au voisinage immédiat du point de soudure. C'est en ce point que la résistance du circuit ainsi créé est maxima, et c'est par suite sur la surface de contact des deux pièces, que se produit la plus grande élévation de température. Celle-ci se répartit d'ailleurs uniformément sur toute la surface de contact, car les parties les plus chaudes présentant une résistance plus grande, l'intensité du courant augmente dans les parties plus froides, et la température tend à peu près instantanément à devenir égale en tous les points.

Pour obtenir ces résultats, on n'a besoin que d'une faible force

électromotrice; il faut par contre un courant de très grande intensité. Au voisinage du point de soudure il doit s'élever à environ 15 ampères par millimètre carré de la surface à souder.

Un tel courant, le plus souvent alternatif, est facilement obtenu à l'aide d'un transformateur.

Ce procédé s'applique très bien aux fers et aux aciers; il convient également, par son principe même, à tous les métaux, aussi bien à ceux dont le point de fusion est très élevé, comme le platine et l'iridium, qu'à ceux qui fondent à basse température, comme l'aluminium, le zinc, le plomb.

Avec le courant alternatif on arrive facilement à souder des tiges de fer de 0,040 m. de diamètre.

La soudure est presque instantanée. Pour souder une barre de fer

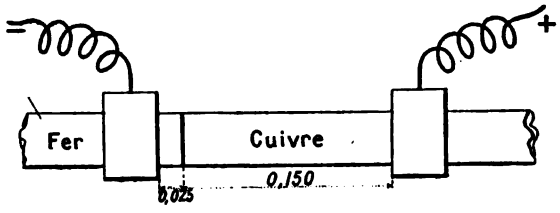

Fig. 25. — Soudure cuivre-fer.

de 0,0125 m. il ne faut qu'une seconde, avec un courant de 5 kilowatts ; pour une barre de 0,0375 m. de diamètre, le temps nécessaire est de 90 secondes, avec un courant de 14 kilowatts.

Des métaux différents tels que fer et cuivre se soudent également l'un à l'autre. Il y a seulement quelques précautions à prendre pour éviter que le cuivre fonde avant que le fer ait atteint la température nécessaire pour la soudure (fig. 25). Pour éviter cet inconvénient, il suffit d'éloigner plus ou moins de la soudure le point d'attache des fils qui amènent le courant. Tandis que pour le fer le point d'attache est à 0,025 m. seulement de la soudure, pour le cuivre il est à environ à 0,150 m. du même point. Le volume du cuivre à chauffer est ainsi notablement plus grand que celui du fer et les deux métaux atteignent à la fois les températures voulues pour une bonne soudure.

La soudure électrique de l'acier est également appliquée à l'amélioration des pièces moulées ou forgées présentant des criques superficielles ou des défauts analogues. Les bords de la crique sont d'a-

bord légèrement évasés au burin. La pièce d'acier est mise en relation avec un circuit électrique dont elle forme le pôle négatif, le pôle positif est lui-même constitué par une baguette de charbon.

On approche celle-ci de la crique ; l'arc électrique jaillit entre les bords de la crique et la baguette de charbon. La crique se soude, et s'il y a manque de métal, on introduit dans l'arc une petite baguette de fer dont l'extrémité fond et apporte le métal nécessaire.

Ce procédé présente quelques inconvénients inhérents d'ailleurs à tous les procédés qui mettent en jeu l'arc électrique. Aucun réglage de température ne peut être obtenu, et il y a toujours inutilement un très grand excès de température. De plus une partie du carbone formant le pôle positif est transportée au pôle négatif, où elle se dissout facilement dans le métal. Au point de soudure, celui-ci est donc plus carburé que le reste de la pièce, mais c'est là un défaut beaucoup moins grave que la crique initiale.

Recuit local. — Une autre application fort intéressante de l'énergie électrique a été faite au recuit local de certaines pièces dures trempées. Tel est le cas des blindages cémentés par le procédé Harvey, désignés sous le nom de *plaques harveyées.*

Ces plaques formées d'acier mi-dur sont durcies sur une de leurs faces par un procédé de cémentation carburante, et soumises ensuite à la trempe. La face cémentée présente ainsi une épaisseur de 0,010 m. à 0,025 m. de métal extrêmement dur qu'aucun outil ne peut attaquer. Il est cependant utile d'y percer des trous destinés à recevoir des boulons d'attache pour les adapter à la coque des navires, ou sur des ouvrages fortifiés.

Avant d'attaquer par le foret la surface de la plaque, il est indispensable, au point où doit se faire le trou, de transformer le métal dur trempé, en métal recuit, plus doux et facile à travailler. Le procédé Thomson pour la soudure, légèrement modifié, permet d'effectuer très rapidement cette transformation du métal ; il exige comme pour la soudure, un courant d'une intensité de plusieurs milliers d'ampères avec une force électromotrice de quelques volts seulement.

L'application du procédé se fait très simplement. Les deux pôles

du courant électrique, généralement formés par deux contacts en cuivre, ont 5 centimètres carrés de section et sont disposés parallèlement, de façon à laisser entre eux un intervalle de 0,025 m. à 0,050 m. On fait passer le courant dont on élève graduellement l'intensité à l'aide d'un rhéostat. Le métal rougit autour de chaque pôle, et bientôt la température de recuit est atteinte, ce qu'on vérifie simplement par l'inflammation d'une baguette de sapin appliquée sur la plaque. On diminue alors progressivement l'intensité du courant pendant un quart d'heure environ pour avoir un refroidissement graduel évitant un nouveau durcissement du métal. Il reste à la surface de la plaque une tache elliptique que les forets peuvent aisément attaquer.

Réduction des oxydes métalliques. — Les hautes températures que peut produire la transformation de l'énergie électrique en chaleur, ont été aussi utilisées pour la réduction de certains oxydes métalliques. L'expérience montre que tous les oxydes métalliques sont réduits par le charbon quand la température est suffisamment élevée. Tel est le cas pour l'alumine, la chaux, la baryte, la strontiane, la magnésie, etc.

Les métaux réduits ne sont que très rarement obtenus purs. En présence du charbon, ils se transforment en carbures dont l'affinage est à peu près impossible. On obtient ainsi assez facilement des carbures de calcium, d'aluminium, de magnésium, dont les compositions sont en général variables avec la proportion du charbon et du métal pendant la fusion.

Le principe de la production de la chaleur est d'intercaler le mélange du charbon et de l'oxyde dans le circuit d'un courant très intense, qui chauffe les substances qu'il traverse et permet la réduction de tous les oxydes métalliques. Parmi les principales applications qui en ont été faites, on peut citer la fabrication des alliages d'aluminium, et celle des carbures, entre autres celle du carbure de calcium.

C'est en 1884 que les frères Cavoles produisent pour la première fois industriellement des alliages d'aluminium. Les difficultés à surmonter sont nombreuses ; le métal, réduit à haute température, se volatilise partiellement, et, de plus, le produit de la réduction est une masse agglomérée, à peine fusible, contenant surtout du carbure

d'aluminium dont il est impossible d'empêcher la formation, et divers autres carbures provenant des impuretés de l'alumine et du charbon. Devant les mauvais résultats ainsi obtenus, ils ont eu l'heureuse idée de dissoudre l'aluminium, au moment même de sa mise en liberté, dans un métal facile à rassembler. C'est ainsi qu'on produisit du bronze d'aluminium, en ajoutant au mélange alumine et charbon une quantité suffisante de grenaille de cuivre pour obtenir des alliages tenant moins de 20 p. 100 d'aluminium.

Le four consiste simplement en une cavité rectangulaire dont les parois sont en briques réfractaires. Un couvercle également en briques

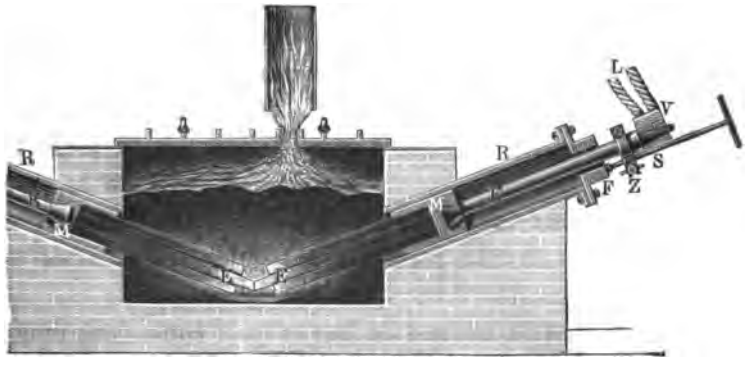

Fig. 26. — Four électrique de Cowles pour la fabrication de l'aluminium ; coupe longitudinale.

permet de couvrir la cavité ; il est percé d'un ou de deux trous pour que les gaz produits dans le four puissent s'échapper librement. A chaque extrémité du four, sur les côtés, sont disposés des tubes de fer inclinés R, destinés à recevoir les électrodes EE qui s'adaptent à frottement à l'intérieur et qui peuvent être plus ou moins poussées en avant à l'aide de la vis S (fig. 26 et 27).

MM sont des blocs métalliques, coulés autour des électrodes ; dans chacun d'eux, est fixée une tige de cuivre K. Le courant est amené par les câbles en fil de cuivre L, fixés à la pièce intermédiaire V, qu'on place sur l'extrémité conique de la tige K. Les colliers en fer F servent à guider la tige K, manœuvrée par la vis S dont l'écrou est sur le collier Z fixé sur la tige K.

Les dimensions des fours sont souvent 1,60 m. de longueur, sur 0,50 m. de large et 0,65 m. de profondeur.

Les électrodes, en charbon, sont formées par plusieurs baguettes souvent réunies par le métal de l'alliage coulé préalablement autour des charbons.

Au commencement de chaque opération, on fait un garnissage de brasque de charbon de bois sur les parois et la tôle du four, et, dans l'espace qui reste vide, on charge le mélange à réduire sur une hauteur de 0,20 m. à 0,25 m. La couche de brasque sur la sole a 0,20 m. d'épaisseur.

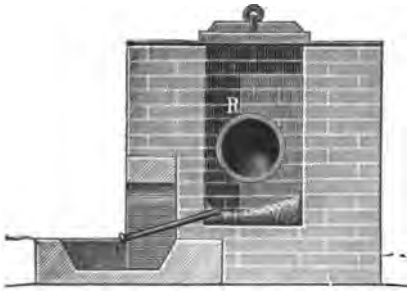

Fig. 27. — Four de Cowles ; coupe transversale.

Les électrodes sont à 0,05 m. environ l'une de l'autre, et sont réunies par une petite baguette provenant de crayons électriques, qui a pour but de servir de résistance au moment de la mise en marche du four. Plus tard, quand par suite de la fusion de la matière, la résistance diminue, on écarte davantage les électrodes qu'on surveille de telle sorte que le nombre des ampères reste à peu près constant.

L'alliage se rend au fond du four et on le coule dans une poche par un trou de coulée.

Fabrication du carbure de calcium. — La fabrication industrielle du carbure de calcium s'effectue dans les mêmes conditions. On mélange dans les proportions voulues de la chaux vive aussi pure que possible et de la poudre de coke, d'anthracite, ou de charbon de bois. La réaction a lieu d'après la formule :

$$\overset{L}{CaO} + \overset{S}{3C} = \overset{L}{CaC^2} + \overset{G}{CO}$$

et à 1 000 kilogrammes de chaux correspondent 650 kilogrammes de carbone pur.

Le four Bullier est simplement formé par une boîte carrée en chaux, munie d'un fond mobile qui peut basculer autour d'un axe. Un gros charbon mobile descend au milieu du four et est plus ou moins abaissé, c'est le pôle positif. Le pôle négatif est le fond mobile constitué par une substance conductrice.

Le charbon est descendu presque jusqu'au fond du four, et on rem-

plit celui-ci du mélange de chaux et de charbon bien intimement mélangés.

Dès que le courant passe, les matières fondent, et on soulève peu à peu le charbon de l'anode, de manière qu'il soit toujours au-dessus de la matière fondue. La fusion et la réduction se produisent ; et, autour du charbon, se forme un vide au fond duquel le carbure fondu se rassemble. Quand l'anode a été remontée jusqu'au haut du four, on arrête le courant, on laisse refroidir. Pour retirer les matières, il suffit de faire basculer le fond, et l'on obtient un bloc de carbure que l'on débarrasse des crasses qui l'entourent.

Effectivement le carbure se forme au milieu d'une masse de carbone et de chaux, qui constitue un véritable revêtement protégeant les parois du récipient. Il semble que ce soit là un réel avantage du procédé Bullier sur les autres modes de fabrication.

Dans certaines usines américaines, à Spray (Caroline du Nord) par exemple, le creuset est en fer et porté sur un chariot. Il est muni sur son fond de plaques de charbon de 10 millimètres et forme ainsi un des pôles. Les parois latérales sont simplement protégées par les matières non fondues. L'anode se compose de plaques de charbon, épaisses de 0,10 m. et longues de 0,920 m., dont six sont réunies au moyen d'un mastic de goudron et de poudre de coke. Le bloc ainsi obtenu est suspendu à une pince en fer qui permet de l'abaisser ou de le relever.

II. — **Effets chimiques**.

ÉLECTROLYSE

L'étude des effets chimiques produits par l'énergie électrique et l'application qui en est faite à la séparation et à l'affinage des métaux, constituent l'*électro-métallurgie*.

Un très grand nombre de savants et de praticiens se sont occupés de la question, préconisant des appareils fort ingénieux pour le traitement des divers métaux. Appliqués en petit dans les laboratoires, la plupart des procédés et des appareils donnent des résultats en apparence très acceptables. Dès qu'on les fait entrer dans la pratique industrielle, des difficultés inattendues se manifestent, et ce n'est que dans quelques cas particuliers qu'on est arrivé à les surmonter.

C'est ainsi que des usines à cuivre, établies pour le traitement des mattes cuivreuses par le *procédé Marchese*, ont dû s'arrêter au bout de quelques mois de marche. Il en a été de même quand on a voulu appliquer en grand le *procédé Hulin* à la fabrication de la soude et du chlore. Ces procédés avaient été cependant expérimentés dans de petites usines, et les essais, poursuivis pendant longtemps, étaient restés très satisfaisants.

Les nombreuses déceptions qu'ont causées les applications des procédés électrolytiques paraissent dues généralement à une étude incomplète des phénomènes qui peuvent intervenir. Mais les expériences se multiplient, les faits se classent méthodiquement, et il ne paraît pas douteux que, de cette étude encore nouvelle, sortent beaucoup de nouveaux procédés métallurgiques.

Des résultats pratiques intéressants ont déjà été obtenus. Les procédés de galvanoplastie se sont étendus à tous les métaux; on applique l'or, l'argent, le nickel, le cuivre. On sait réduire tous les métaux de leurs oxydes, même ceux considérés il y a peu de temps comme irréductibles; le sodium, le calcium, l'aluminium, le chrome, le silicium, etc., sont normalement fabriqués. Si les procédés d'affinage des mattes n'ont pu réussir jusqu'à présent, du moins pratique-t-on, avec beaucoup de succès, l'affinage du cuivre noir, qui sépare l'or et l'argent contenus dans le cuivre, et donne ce métal affiné à l'état tout à fait pur.

A. — Principes de l'électrolyse

Les effets chimiques de l'énergie électrique se traduisent par un *travail électrolytique* d'où résulte la décomposition d'un corps liquide ou d'une solution. C'est ce qu'on appelle l'*électrolyse*.

On désigne sous le nom d'*électrolyte* le liquide ou la solution soumis à la décomposition; les *électrodes* sont les conducteurs qui amènent l'électricité dans l'électrolyte. L'électrode qui correspond au pôle positif de la source d'électricité s'appelle l'*anode*, l'autre est désignée sous le nom de *cathode*.

Les principes et les lois de l'électrolyse ont surtout été établis par Faraday, Thomson, van't Hoff, Arrhénius, Ostwald, Nernst, etc.; ils sont relatifs soit à l'intensité du courant, soit à sa force électromotrice.

Il ne suffit pas de disposer d'une certaine quantité d'électricité pour produire une décomposition électrolytique, il faut encore que la force électromotrice puisse vaincre certains obstacles que lui oppose l'énergie chimique. On comprend par suite que des relations doivent exister entre les facteurs de l'énergie chimique et ceux de l'énergie électrique. L'électrolyse a lieu seulement lorsque ces conditions, les unes nécessaires, les autres suffisantes, ont été réalisées.

Plusieurs hypothèses ont été faites pour expliquer les phénomènes d'électrolyse. Grothus, van t'Hoff, Arrhénius, admettent que les molécules de l'électrolyte sont en quelque sorte disposées en *files* entre les deux électrodes. Chaque molécule est formée de deux *ions* qui sont précisément les éléments qui se déposent ou se dégagent sur les électrodes. C'est ainsi que, dans l'électrolyse du chlorure cuivrique, les *ions* sont constitués par le cuivre métallique qui se dépose à la cathode, et par le chlore qui se dégage à l'anode. Les ions qui vont à la cathode s'appellent des *cathions*, ceux qui vont à l'anode sont des *anions*.

Dans les *cathions* se rangent l'hydrogène et la plupart des métaux séparés de leurs combinaisons ; les *anions* sont formés par des métalloïdes ou par des radicaux tels que l'hydroxyle (OH), le tétroxyde de soufre (SO^4), etc.

Dans l'hypothèse de Grothus, un *ion* de chaque molécule, au contact des électrodes, est mis en liberté à chaque extrémité d'une file, et il se produit dans cette file de molécules un échange successif *d'ions* qui régénère les molécules électrolytiques sur toute la file.

Tout en conservant l'hypothèse des ions, Ostwald admet que les mouvements de ceux-ci sont accompagnés du transport d'une certaine quantité d'électricité. Ce seraient, d'après lui, les ions en liberté qui transporteraient d'une électrode à l'autre les charges électrolytiques dans leur rapide mouvement de va-et-vient.

Lois des quantités. — La loi fondamentale de quantité a été établie par Faraday, il y a quelque soixante-dix ans. On a pu, depuis, en changer les termes, en déduire des conséquences qu'on a substituées à la loi ; celle-ci n'en subsiste pas moins tout entière, et, jusqu'à présent, aucun fait, aucune expérience, ne sont venus en contredire les termes.

Elle peut se résumer comme suit :

Loi de Faraday. — Dans un circuit électrique où sont intercalés plusieurs électrolytes avec électrodes inattaquables, il s'établit, conformément à la loi d'Ohm, une intensité de régime qui satisfait aux conditions suivantes :

1° *La quantité de substance décomposée dans chaque électrolyte est proportionnelle au temps, c'est-à-dire à la quantité d'électricité qui traverse le bain ;*

2° *Les poids des éléments séparés dans chaque bain sont dans le même rapport que leurs équivalents chimiques.*

1° On est ainsi amené, dans l'application de cette loi, à considérer les *équivalents électro-chimiques* des diverses substances. C'est le poids de la substance électrolysée par le passage d'un coulomb.

Si l'on désigne par :

m la masse du corps électrolysée en une seconde ;

K l'équivalent électro-chimique du corps ;

la première partie de la loi de Faraday donne la relation :

$$gm = \mathrm{KI} \tag{33}$$

dans laquelle on exprime :

K et m en kilogrammes.
I — en coulombs.
g — en mètres = 9,81 m.

Le nombre des coulombs dépensés en une seconde est en même temps le nombre qui exprime l'intensité du courant en ampères. On peut ainsi considérer I comme représentant des ampères.

2° La seconde partie de la loi de Faraday montre qu'entre les poids mg, $m'g$,..... des différents corps déposés par la quantité I d'électricité et les poids équivalents a, a',..... correspondants, existe la relation :

$$\frac{mg}{a} = \frac{m'g}{a'} = \ldots = \text{constante.} \tag{34}$$

La quantité d'électricité nécessaire pour déposer le poids mg est égale à I ; pour déposer le poids a il faut une autre quantité C telle que :

$$\frac{mg}{\mathrm{I}} = \frac{a}{\mathrm{C}} \tag{35}$$

Par suite de la relation (33), on peut écrire comme suit l'équation précédente :

$$C = \frac{a}{K} \tag{36}$$

Mais les relations (33) et (34) établissent que le rapport $\frac{K}{a}$ est constant pour les différents corps et que *la quantité d'électricité* C *nécessaire pour déposer le poids équivalent d'un corps est constante.* On la désigne sous le nom d'*équivalent d'électricité.*

En réalité, au lieu de prendre l'*équivalent chimique,* il convient de choisir *le poids moléculaire divisé par la valence de l'élément électro-négatif dans le corps électrolysé.*

Si l'on mesure la quantité d'électricité nécessaire pour effectuer le dépôt d'une molécule d'argent dont le poids est de 0,108 kg. et la valence égale à l'unité, on trouve :

$$C = 96\,600$$

Telle est, en coulombs, la valeur de l'*équivalent d'électricité.*

Si le poids moléculaire est exprimé en kilogrammes, l'équivalent d'électricité a pour valeur :

$$C_1 = 9\,660 \times 10^1 \text{ (coulombs)}.$$

Loi de la force électromotrice. — Pour produire la séparation en ses éléments électrolytiques d'un poids d'un corps homogène, la loi de Faraday montre qu'il est nécessaire de dépenser une certaine quantité d'énergie électrique. Ce n'est pas là une condition suffisante; l'expérience établit que, pour agir sur un électrolyte, la force électromotrice de cette quantité d'électricité doit être supérieure à une certaine limite (*loi de Thomson*).

En négligeant les résistances passives que l'électrolyte offre au passage du courant, et en supposant la température constante, l'énergie électrique dépensée est équivalente à la chaleur absorbée par la dissociation.

Soit :

L, la quantité de chaleur nécessaire pour mettre en liberté un kilogramme du métal;

m, la masse dissociée en kilogrammes.

La quantité de chaleur absorbée par la dissociation de la masse m s'exprime en calories par :

$$Lmg.$$

L'énergie électrique nécessaire pour produire le même effet, doit être telle, qu'exprimée en calories, elle ait la même valeur.

On peut donc écrire :

$$Lmg = \frac{\mathcal{E}I}{g \times 423{,}5}. \tag{37}$$

Mais, d'après les équations (33) et (36) :

$$mg = KI \quad \text{et} \quad K = \frac{a}{3660 \times 10^6}.$$

En effectuant la substitution de ces valeurs dans la relation (37), on obtient :

$$\mathcal{E} = \frac{La}{23.000}. \tag{38}$$

On obtient ainsi *la force électromotrice minima nécessaire pour l'électrolyse d'un composé métallique en divisant par* 23 000 *la chaleur absorbée, en calories, pour la mise en liberté du poids moléculaire du métal, exprimé en kilogrammes, préalablement divisé par la valence de celui-ci dans le composé.*

Si α représente le poids de la molécule de métal,
n sa valence dans le composé,

on obtient en volts :

$$\mathcal{E} = \frac{\alpha L}{n \times 23\,000}. \tag{38 bis}$$

Si le poids moléculaire est exprimé en grammes, on a :

$$\mathcal{E} = \frac{\alpha L}{n \times 23}. \tag{38 ter}$$

C'est ainsi que la chaleur de formation de l'eau liquide (H^2O), en partant d'hydrogène et d'oxygène gazeux à la température et à la pression ordinaires, est de 69 calories par molécule d'hydrogène en grammes, soit 34,5 cal. par valence. On voit alors que l'eau ne peut être décomposée que par une force électromotrice supérieure à 1,5 volt.

Explication par la théorie des ions. — Dans la théorie des ions en mouvement, on explique les lois de Faraday en partant d'une hypothèse ainsi conçue : tout ion est en état de prendre et de transporter une charge d'électricité bien déterminée.

Tableau des équivalents électro-chimiques exprimés en kilogrammes.

ÉLÉMENTS	ÉLECTROLYTES	POIDS atomiques. O = 16	VALENCES	ÉQUIVALENTS électro-chimiques.
Aluminium. .	Oxyde et sels.	27,08	Al: III	$0,93541 \times 10^{-7}$
Antimoine . .	Sulfasols.	120,34	Sb: III	$4,15351 \times 10^{-7}$
Argent. . . .	Sels	108,00	Ag: I	$11,18129 \times 10^{-7}$
Arsenic . . .	Arsénites.	75,00	As: III	2.58975×10^{-7}
Baryum . . .	Sels haloïdes	137,04	Bo: II	$7,09798 \times 10^{-7}$
Bismuth . . .	Sels d'oxyde	208,01	Bi: III	$7,18258 \times 10^{-7}$
Brome. . . .	Bromures.	80,00	Br: I	$8,28336 \times 10^{-7}$
Cadmium . .	Sels	112,08	Cd: II	$5,80518 \times 10^{-7}$
Calcium . . .	Sels haloïdes	40,00	Ca: II	$2,07180 \times 10^{-7}$
Chlore	Chlorures	35,453	Cl: I	$3,67257 \times 10^{-7}$
Chrome . . .	Sels de protoxyde.	52,15	Cr: II	$2,70105 \times 10^{-7}$
	Sels de sesquioxyde		Cr: III	$1,80070 \times 10^{-7}$
Cobalt	Sels de protoxyde.	59,55	Co: II	$3,08479 \times 10^{-7}$
Cuivre. . . .	Sels de protoxyde.	63,44	Cu: I	$6,57175 \times 10^{-7}$
	Sels de bioxyde		Cu: II	$3,28587 \times 10^{-7}$
Étain	Sels de protoxyde	118,10	Sn: II	$6,35352 \times 10^{-7}$
	Sels de bioxyde ou stannates.		Sn: IV	$3,17676 \times 10^{-7}$
Fer	Sels de protoxyde.	56,00	Fe: II	2.90052×10^{-7}
	Sels de peroxyde		Fe: III	1.93368×10^{-7}
Hydrogène . .	Eau et acides.	1,00	H: I	$0,10392 \times 10^{-7}$
Iode.	Iodures.	126,864	I: I	$13,14184 \times 10^{-7}$
Lithium . . .	Sels haloïdes	7,03	Li: I	$0,72823 \times 10^{-7}$
Magnésium. .	Sels haloïdes	24,38	Mg: II	$1,26276 \times 10^{-7}$
Manganèse. .	Sels de protoxyde.	55,10	Mn: II	$2,85338 \times 10^{-7}$
Mercure . . .	Sels de protoxyde.	200,4	Hg: I	$20,75943 \times 10^{-7}$
	Sels de bioxyde		Hg: II	$10,37972 \times 10^{-7}$
Nickel. . . .	Sels de protoxyde.	58,88	Ni: III	$3,05009 \times 10^{-7}$
Or.	Sels haloïdes.	197,25	Au: III	$6,81104 \times 10^{-7}$
Oxygène . . .	Oxydes.	16,00	O: II	$0,82872 \times 10^{-7}$
Platine. . . .	Sels haloïdes	194,83	Pt: IV	$5,04560 \times 10^{-7}$
Plomb. . . .	Oxyde et sels d'oxyde . . .	206,91	Pb: II	$10,71695 \times 10^{-7}$
Potassium . .	Sels haloïdes	39,14	K: I	$4,05409 \times 10^{-7}$
Sodium. . . .	Sels haloïdes	23,06	No: I	$2,38857 \times 10^{-7}$
Soufre. . . .	Sulfures	32,06	S: II	$1,66070 \times 10^{-7}$
Strontium . .	Sels haloïdes	87,52	Sr: II	4.53309×10^{-7}
Tungstène . .	Combinaisons d'oxyde. . .	184,00	Wo: III	$6,35352 \times 10^{-7}$
	Tungstates		Wo: VI	3.17676×10^{-7}
Zinc.	Sels	65,38	Zn: II	$3,38635 \times 10^{-7}$

Ostwald traduit alors les lois de Faraday de la manière suivante :

Tout mouvement d'électricité dans des électrolytes n'a lieu qu'avec mouvement simultané des ions, et de façon qu'avec des quantités égales d'électricité se meuvent des quantités chimiquement équivalentes des différents ions.

Il résulte de là que *des quantités égales des différents ions ont une même capacité d'énergie électrique.*

Densité du courant. — On désigne sous le nom de *densité du courant électrolytique* le rapport entre l'intensité du courant et la surface polaire sur laquelle a lieu l'électrolyse.

Bunsen estimait que la densité du courant exerçait *l'influence la plus importante sur les actions chimiques.* La pratique montre en effet que, pour une bonne électrolyse, la densité ne peut varier que dans certaines limites. C'est surtout au point de vue de la cohésion des dépôts métalliques, qu'il est important de bien régler la densité ; et comme ces dépôts se forment à la cathode, il convient d'exprimer la densité en fonction de la surface de celle-ci.

Quand on obtient un bon dépôt, comme cela a lieu pour le cuivre, on peut se dispenser de le fondre et le traiter directement pour les usages auxquels il est destiné.

Généralement avec une densité faible, les métaux adhèrent à la cathode sous la forme cristalline; avec une forte densité le dépôt affecte la forme d'une poudre noirâtre sans aucune adhérence. C'est ainsi qu'en galvanoplastie on travaille pour l'or généralement avec une densité de 0,07 à 0,15 ampère par décimètre carré, et une densité de 0,15 à 0,30 ampère donne une précipitation de nickel brillant et adhérent.

Il n'existe aucune règle pour le choix d'une densité de courant convenable. On peut cependant déterminer facilement cette densité d'après le calcul de la force électromotrice nécessaire pour produire l'électrolyse. On précipite le métal à une tension peu différente de celle calculée, et on mesure l'intensité du courant obtenu. La densité, qui dans ces conditions, existe à la cathode est la densité exacte, si, en même temps, le métal séparé présente les propriétés voulues, c'est-à-dire se sépare sous forme de dépôt métallique, adhérent et solide.

Dans l'électrolyse des sels fondus, on peut atteindre des densités

de courant qui sont jusqu'à 250 fois plus élevées que celles pratiquées par voie humide. La densité du courant dans un électrolyte fondu ne semble limitée que par la section des électrodes. Celles-ci en effet se détériorent par le passage d'un courant de trop grande intensité.

B. — Applications de l'électrolyse

Jusqu'à présent le traitement direct des minerais par électrolyse a toujours donné de médiocres résultats. Les difficultés rencontrées sont de deux ordres. En premier lieu, les minerais et les gangues, sauf les sulfures, sont de détestables conducteurs pour l'électricité, et c'est là une raison suffisante qui a fait abandonner les nombreuses méthodes proposées.

En second lieu, si l'on écarte les minerais à gangues inattaquables par les acides, tels que les minerais à gangue de quartz, le minéral qui renferme le métal utile est accompagné d'un grand nombre de minéraux autres, qui donnent, dans les solutions électrolytiques, des sels solubles de différents métaux. Ceux-ci précipitent quelquefois en même temps que le métal utile, d'autres fois ils se concentrent dans le bain qui ne tarde pas à devenir inutilisable.

On a donc dû renoncer au traitement direct des minerais par électrolyse. Pour obtenir électrolytiquement les métaux, il a fallu recourir à la production préalable de certains sels, obtenus aussi purs que possible, ou prendre, comme matières premières, certains produits intermédiaires des usines métallurgiques, produits qu'il ne reste plus en quelque sorte qu'à affiner pour en retirer le métal à l'état marchand.

Dans ce dernier ordre d'idées, les applications de procédés cependant fort ingénieux n'ont pas été toujours suivies de succès. C'est en vain que, jusqu'à présent du moins, on a tenté d'extraire le cuivre électrolytique des *mattes*, corps solides formés de soufre allié à différents métaux tels que fer, cuivre, zinc, or, argent, etc. Finalement il a fallu s'en tenir à appliquer l'électrolyse à des métaux presque purs, mais n'ayant pas encore subi l'affinage, qui constitue la dernière opération du traitement métallurgique proprement dit.

Les résultats obtenus dans cet affinage ont été au contraire très satisfaisants, surtout dans l'application de l'électrolyse au métal

encore impur qu'on désigne sous le nom de *cuivre noir*. Le même procédé s'applique également au nickel, et certains plombs argentifères peuvent aussi être purifiés et désargentés.

Au point de vue métallurgique, les applications de l'électrolyse se réduisent à trois séries d'opérations :

a) L'électrolyse des sels métalliques fondus ;
b) L'électrolyse des sels en solution ;
c) L'affinage de certains métaux.

Il convient de rappeler que l'électrolyse joue quelquefois un rôle important dans la préparation de certains réactifs employés en métallurgie. Tel est le cas par exemple pour les hypochlorites destinés à la dissolution de l'or contenu dans certains minerais bruts ou dans les pyrites de fer grillées.

a) Électrolyse des sels fondus. — *Action de l'électrolyse sur les divers métaux.* — L'électrolyse des sels fondus est appliquée aux métaux alcalins, potassium et sodium, et aux métaux terreux, magnésium et aluminium. Les divers procédés proposés utilisent généralement comme électrolyte les chlorures fondus. Sous l'action du courant, le métal se dépose à la cathode, tandis que le chlore se dégage à l'anode.

En ce qui concerne les métaux alcalins, une première difficulté résulte de la différence des points de fusion des métaux et de ceux des chlorures. Le potassium fond à 62°,5 et se volatilise à 667° ; le sodium fond à 95°,6 et se volatilise vers 900°. Les chlorures correspondants ne sont au contraire fusibles qu'à température beaucoup plus élevée, au-dessus du rouge sombre ; pour le chlorure de sodium par exemple le point de fusion est de 785°. Dans la préparation du sodium, si l'on ne tient pas à avoir un métal tout à fait pur, on fait un mélange de chlorure de potassium et de chlorure de sodium en excès. On obtient dans ces conditions un mélange très fusible, qui, par électrolyse donne du sodium ne contenant que très peu de potassium.

Les chlorures de magnésium et d'aluminium, qui se volatilisent et se décomposent sans fondre, ne peuvent être utilisés à l'état pur pour la fabrication des métaux correspondants. Pour préparer ces métaux, il suffit d'ailleurs de soumettre à l'électrolyse des sels doubles, facilement fusibles, que forment ces chlorures avec les chlorures alca-

lins. On peut ainsi obtenir du magnésium et de l'aluminium à peu près purs qui sont dégagés de la combinaison avant les métaux alcalins.

Le magnésium se prépare dans d'assez bonnes conditions avec la *carnallite* (KCl, $MgCl^2$, $6H^2O$), produit naturel ou artificiel très fusible. De même, le chlorure d'aluminium forme avec les chlorures alcalins de véritables spinelles chlorés ($2KCl$, Al^2Cl^6), bien moins altérables que le chlorure d'aluminium et fusibles vers 200°. Le point de fusion du chlorure double d'aluminium et de potassium est exactement de 185°.

Dans la plupart des procédés de fabrication de l'aluminium, on substitue maintenant aux chlorures, des fluorures doubles dont on peut régler les points de fusion par des additions convenables de chlorure de sodium. L'un des mélanges employés correspond à la formule Al^2F^6, $3NaF + 6NaCl$. Son point de fusion est de 675°.

On utilise aussi dans la fabrication de l'aluminium, la *cryolithe* (Al^2F^6, $6NaF$) provenant du Groënland. Le bain électrolytique est alors souvent formé d'un mélange de cryolithe et de fluorure d'aluminium dont les proportions correspondent à la formule

$$Al^2F^6, 6NaF + Al^2F^6$$

La décomposition de ces fluorures donne à l'anode un dégagement de fluor. On utilise maintenant ce fluor pour ramener le bain électrolytique à une composition bien exactement constante. Il suffit en effet d'ajouter dans le bain de l'alumine en quantité suffisante pour la saturation. Dans ces conditions, au lieu de se dégager à l'anode, le fluor réagit sur l'alumine pour donner de nouveau du fluorure d'aluminium. La réaction peut s'écrire :

$$Al^2O^3 + F^6 = Al^2F^6 + O^3.$$

Le fluorure d'aluminium est régénéré, et l'opération peut continuer indéfiniment sous la seule condition d'ajouter de l'alumine au bain électrolytique pour le maintenir saturé.

On voit que le fluorure n'intervient qu'à titre d'intermédiaire ; la matière première est en réalité l'alumine convenablement purifiée. Il est important que celle-ci soit à un tel état, sinon les impuretés ne tardent pas à s'accumuler dans le bain et à le rendre inutilisable.

Quelquefois, au lieu de préparer des métaux purs, on cherche simplement à produire un alliage industriellement utilisable. C'est ce qu'on fait souvent pour l'aluminium ; tel est également le cas pour l'alliage plomb-sodium qui, décomposé par l'eau, donne de la soude caustique (NaOH). On obtient cet alliage par l'électrolyse d'un mélange dosé et maintenu constant de chlorure de sodium et de chlorure de plomb. Ce dernier est destiné à empêcher la précipitation du sodium à l'état globulaire et la formation d'un chlorure alcalin basique. L'un et l'autre de ces produits, s'ils ont une tendance à se former, réduisent le chlorure de plomb et reviennent à l'état de chlorure alcalin neutre. Tel était le principe du procédé Hulin pour la fabrication de l'alliage plomb-sodium.

Cette électrolyse des sels fondus paraît au premier abord simple et avantageuse. La densité du courant peut être très grande, elle peut, sans inconvénient, dépasser 20 000 ampères par mètre carré de cathode, et le rendement de l'énergie électrique en travail utilisé est en général meilleur que dans l'électrolyse des solutions. Mais à côté de ces conditions favorables, se rencontrent des inconvénients graves qui résultent surtout de la température relativement élevée à laquelle est conduite l'opération.

Des difficultés imprévues surgissent parfois dans l'application en grand d'un nouveau procédé. Tantôt ce sont les cathodes qui se recouvrent d'un magma formé d'une émulsion de métal et d'hydrogène présentant une grande résistance au passage du courant. Tantôt il se forme à l'anode des produits secondaires, mauvais conducteurs, qui peuvent arrêter complètement le courant. Tel a été le cas dans le procédé Hulin, cependant très bien étudié et bien réalisé, où la formation d'un chlorure basique de plomb, recouvrant l'anode, finit par arrêter l'opération.

Conditions de l'électrolyse. — Les nombreux procédés d'électrolyse des sels, simplement à l'état d'essais ou déjà consacrés par l'expérience, permettent d'indiquer les conditions les meilleures et en même temps indispensables pour la réussite. Les unes s'appliquent à l'électrolyte, d'autres aux électrodes et aux vases de fusion.

1° *Électrolyte.* — Le bain formé par les sels fondus doit conserver une composition absolument constante. Dans le cas contraire, la

densité du courant varie et il en résulte une utilisation moins bonne de l'énergie électrique. On maintient cette composition constante par des additions convenables, telles que le chlorure de sodium dans la fabrication du sodium, l'alumine dans celle de l'aluminium.

Il importe que les additions soient aussi pures que possible, sinon les matières étrangères s'accumulent dans le bain et donnent lieu à des réactions secondaires qui consomment inutilement de l'énergie, et qui, au bout d'un certain temps, rendent le bain tout à fait impropre à l'électrolyse.

La température de l'électrolyte doit rester aussi basse que possible. Les hautes températures exigent inutilement une plus grande consommation d'énergie électrique. De plus le métal déposé peut se dissoudre dans le bain trop chaud et s'oxyder alors au contact de l'anode, en donnant des sous-oxydes ou oxydules.

2° *Électrodes.* — Les électrodes sont généralement en charbon de cornue, et cela est surtout indispensable pour les anodes où se dégage du chlore. Ces anodes consistent en plaques de charbon réunies en faisceau, et sont disposées de manière à offrir une grande surface au passage du courant.

Les cathodes sont souvent formées par des métaux tels que plomb, cuivre, fer. Quelquefois cette cathode est destinée à se combiner avec le métal déposé, comme c'est le cas dans le procédé Hulin. Quand elle sert uniquement à l'amenée du courant, ce qui est le cas le plus fréquent, on la dispose de manière qu'elle soit refroidie par un courant d'air ou mieux par un courant d'eau. On augmente ainsi beaucoup sa durée.

3° *Cuves d'électrolyse.* — Sous l'action des sels fondus, particulièrement chlorures et fluorures, les cuves d'électrolyse, quelle que soit la matière qui les forme, sont mises assez rapidement hors d'usage.

Les cuves sont en tôle ou en fonte de forme cylindrique, ouvertes à leur partie supérieure. On les protège intérieurement par un revêtement susceptible de résister à l'action des chlorures fondus ; il est soit en briques, soit en pisé. Parmi les substances qui donnent les meilleurs résultats il y a lieu de citer l'*alumine* qui n'est pas soluble dans les chlorures alcalins. On l'emploie généralement à l'état de *bauxite* blanche, préalablement calcinée. Les revêtements sont souvent aussi constitués par du charbon de cornue, soit à l'état de bri-

ques, soit à l'état de brasque. Pour la fabrication des pisés, on agglomère les substances avec un peu d'huile de lin, de manière à former une pâte peu liante.

Quand la cuve joue elle-même le rôle d'électrode, on la garnit intérieurement d'agglomérés de charbon de cornue, présentant une épaisseur de 0,10 m. à 0,15 m.

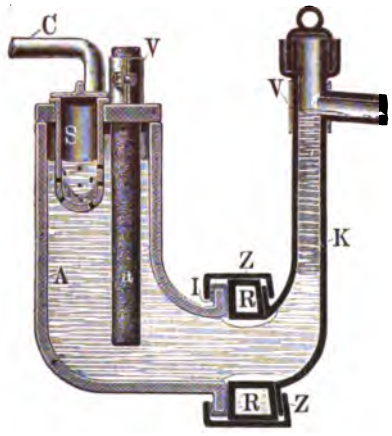

Fig. 28.

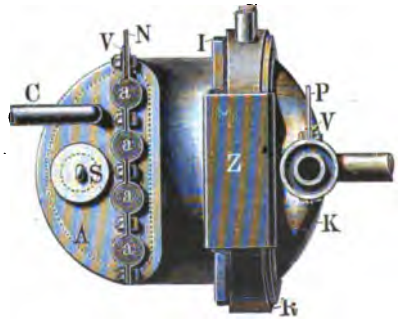

Fig. 29.

Fig. 28. — Appareil de Borchers pour la préparation des métaux alcalins ; coupe verticale.

Fig. 29. — Appareil de Borchers pour la préparation des métaux alcalins ; vue en dessus.

Il faut se garder de chauffer la cuve extérieurement sur un foyer, car sa destruction est alors très rapide. Il faut au contraire maintenir les parois assez froides pour que le revêtement ne puisse être dissous par la masse fondue. C'est là d'ailleurs un principe général de la métallurgie par voie sèche, la conservation des fours ne pouvant être assurée que par un refroidissement énergique extérieur.

La chaleur nécessaire pour fondre les substances et la constance de la température du bain sont obtenues par le courant servant à l'électrolyse, ce qui exige une densité de courant très élevée, atteignant jusqu'à 25 000 ampères par mètre carré de cathode.

Exemples d'appareils. — Comme exemples d'appareils destinés à l'électrolyse des sels fondus, on peut citer l'appareil de Borchers pour la préparation des métaux alcalins, et celui d'Héroult, modifié par Borchers, pour la préparation de l'aluminium.

a) L'*appareil de Borchers*, destiné à l'électrolyse du chlorure de sodium additionné d'un peu de chlorure de potassium pour augmenter

sa fusibilité, est un récipient en forme d'U dont une des branches contient l'anode et dont l'autre branche forme cathode (fig. 28 et 29). L'un des vases communiquants K qui forme la cathode est en fer, l'autre A, le compartiment des anodes, est en argile réfractaire. Ces deux vases sont réunis dans leur partie inférieure par un anneau métallique creux à circulation d'eau R. Au contact de cet anneau froid,

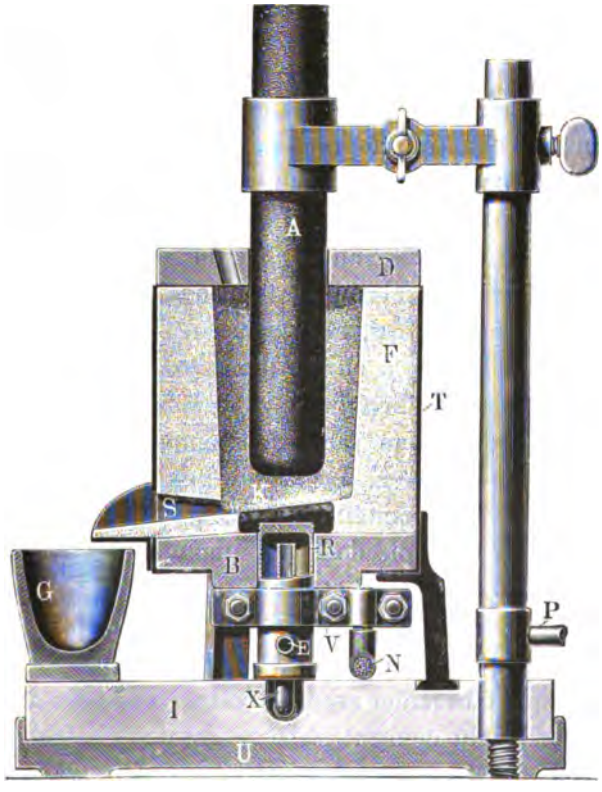

Fig. 30. — Appareil de Borchers pour la fabrication de l'aluminium ; coupe verticale.

la matière fondue se solidifie en petite quantité sur la paroi froide, où elle forme un revêtement inattaquable par le bain fondu, en même temps qu'elle recouvre le joint d'un garnissage absolument étanche. Un anneau d'amiante I est placé entre l'anneau refroidi et le vase en argile et a pour but d'empêcher la rupture de celui-ci. Les deux pinces Z réunissent les deux parties de l'appareil, et les prises de courant sont en VV.

Le vase en argile est fermé par un couvercle étanche qui porte les anodes en charbon *a*, le tube de dégagement de chlore C, et une sorte de panier en terre réfractaire S, percé de trous à sa partie inférieure, et dans lequel on introduit le chlorure de sodium en fragments.

La densité à la cathode s'élève environ à 5 000 ampères par mètre carré.

b) *L'appareil d'Héroult*, tel qu'il a été modifié par Borchers, sert à l'électrolyse de l'alumine dissoute dans un sel d'aluminium fondu.

Un cylindre en fer T, avec fond en briques réfractaires B, est revêtu intérieurement d'un garnissage d'alumine F. Un trou de coulée est ménagé dans sa partie inférieure (fig. 30).

L'anode est formée par un gros charbon de cornue A qui peut être abaissé presque jusqu'au fond du creuset. La cathode consiste en une plaque d'acier ronde, fixée au milieu du fond et recouverte d'un garnissage de charbon de cornue K. Pour conserver cette cathode, il est nécessaire de la refroidir, et dans ce but, elle constitue la partie supérieure d'un cylindre en cuivre R à circulation d'eau. L'arrivée de l'eau froide par E a lieu juste sous la plaque d'acier, qui se trouve ainsi soumise à un refroidissement très énergique. L'eau chaude s'en va par le tube X. Le cylindre en cuivre porte une pince où vient se fixer le câble conducteur. Le second conducteur est fixé en P. Le creuset T est isolé de P par une plaque I en terre réfractaire. Le socle U de l'appareil est en fonte.

Le couvercle D est muni de trous pour l'échappement des gaz. Le trou de coulée S laisse échapper le métal fondu dans le récipient G.

Cet appareil peut travailler avec des courants de 120 à 200 ampères. Suivant la densité du courant et la nature de l'électrolyte, il exige des tensions de 5 à 12 volts.

b)Électrolyse des sels en solution. — *Principe*. — Dans les procédés métallurgiques dits, *par voie humide*, qui sont appliqués à un grand nombre de minerais, le métal utile, préalablement amené à l'état de sel soluble, se trouve à un moment donné en solution, soit dans l'eau, soit dans des réactifs appropriés.

Le grillage simple des pyrites cuivreuses donne du sulfate de cuivre, soluble dans l'eau ; le grillage des mêmes minerais avec du chlorure de sodium, c'est-à-dire un grillage chlorurant, donne des

chlorures cuivrique et cuivreux, le premier soluble dans l'eau, le second soluble dans les solutions de chlorures métalliques. Le sulfure d'antimoine naturel est facilement dissous par les solutions de sulfures alcalins. Un grillage chlorurant transforme les sulfures d'argent, contenus dans les minerais, en chlorure d'argent soluble dans les solutions de chlorures alcalins et dans les hyposulfites. Enfin l'or métallique, à l'état extrêmement divisé, peut s'extraire de ses minerais par une solution très étendue de cyanure de potassium.

La précipitation du métal ainsi dissous se fait ensuite soit par un métal plus oxydable (précipitation du cuivre par le fer, de l'or dissous dans les cyanures par le zinc), soit par des réactifs appropriés (précipitation de l'argent par le sulfure de sodium, de l'or par le sulfate ferreux).

A ces réactions d'ordre purement chimique, on substitue parfois le dépôt du métal par électrolyse. C'est ainsi qu'on a utilisé l'énergie électrique pour la précipitation du cuivre dans une solution de sulfate de cuivre contenant en même temps du sulfate ferrique (procédé Siemens et Halske), pour la précipitation du zinc dissous à l'état de sulfate (procédé Létrange), pour celle de l'antimoine métallique des sulfosels, enfin pour la précipitation de l'or dissous dans les cyanures (procédé Siemens et Halske).

Les solutions des sels métalliques présentent, au point de vue électrique, des caractères communs dont il faut tenir compte dans l'établissement des appareils d'électrolyse.

Caractères communs des électrolytes. — Quel que soit le sel dissous soumis à l'électrolyse, la solution présente au passage du courant une très grande résistance, souvent 10 fois plus grande que celle du même sel fondu. Par exemple, tandis que la résistance spécifique du chlorure de potassium fondu à 700° est, à cette température, de 0,206 environ, celle des solutions de chlorure de sodium atteint 1,13 avec une concentration de 5 p. 100 et s'élève à 2,16 et à 3,92 avec des concentrations de 3 et de 1,5 p. 100.

On ne peut alors faire passer dans le bain une quantité suffisante d'électricité qu'à condition d'élever la force électromotrice du courant, ou d'augmenter dans de très grandes proportions la section du liquide traversé.

Pour précipiter un certain poids de métal par heure, il est nécessaire que le courant ait une intensité déterminée. Cette intensité est d'ailleurs d'autant plus forte que l'énergie chimique du sel à dissocier est elle-même plus grande. Mais, pour donner des métaux précipités directement utilisables, la force électromotrice doit être seulement un peu supérieure à la force électromotrice minima, calculée comme il a été dit précédemment. On ne peut par suite augmenter notablement la tension du courant électrique, et l'on en est réduit à prendre des électrodes de grande surface pour obtenir l'intensité voulue.

Une autre considération exige d'ailleurs, dans certains cas, une faible force électromotrice du courant. Pour que l'eau acidifiée soit électrolysée, il suffit d'une force électromotrice de 1,5 volt. Si la tension du courant est supérieure à ce chiffre, l'eau est électrolysée en même temps que le sel, et une partie de l'énergie électrique est inutilement dépensée dans la production d'hydrogène et d'oxygène. Dans l'électrolyse d'une solution de sulfate de cuivre, par exemple, la tension ne doit varier qu'entre 1,25 volt, tension suffisante pour précipiter le cuivre, et 1,5 volt, tension pour laquelle l'eau commence à se décomposer.

Voici les densités de courant et les forces électromotrices à employer pour précipiter de leurs dissolutions habituellement utilisées différents métaux sous la forme de dépôt métallique solide et adhérent (la densité est exprimée en ampères par mètre carré) :

MÉTAUX A PRÉCIPITER	DENSITÉ	VOLTS
Cuivre, en solution acide	150 — 400	0,5 — 1,5
Cuivre, en solution cyanurée	30 — 50	3,0 — 5,0
Argent, en solution cyanurée	15 — 50	0,5 — 1,0
Or, en solution cyanurée	7 — 15	0,5 — 4,0
Fer, en solution d'oxalate	15 — 45	1,0 — 1,3
Nickel, en solution de sulfate double	30 — 60	2,0 — 3,0
Cobalt — —	50 — 70	2,0 — 3,0

On peut diminuer la force électromotrice nécessaire à la décomposition en utilisant comme cathode des métaux solubles dans le bain.

Si l'on considère deux électrodes plates, inattaquables par le bain électrolytique, en platine par exemple, plongées dans une solution de sulfate de cuivre, la solution se concentre au voisinage de la cathode qui soutire le métal; elle s'appauvrit au contraire au voisinage de l'anode. Le liquide n'est donc plus homogène, et il en résulte des variations dans la force électromotrice du courant. Quand le sel se diffuse facilement, ces variations sont très faibles, si sa diffusion est lente, les différences de concentration s'accentuent. C'est pour cette raison que l'alcool, qui donne lieu à une diffusion beaucoup plus rapide que l'eau, permet d'obtenir des électrolyses plus régulières.

On corrige ces différences de concentration en agitant le liquide électrolytique ou en le faisant circuler entre plusieurs séries d'électrodes.

Appareils d'électrolyse. — Pour réaliser ces conditions, il suffit de disposer convenablement les appareils d'électrolyse. Le liquide est contenu dans des bacs rectangulaires, en bois ou en tôle. Souvent, on les revêt intérieurement pour les protéger de l'attaque des sels et des acides, d'une couche de résine, de gutta-percha, de ciment ou d'asphalte. Quelquefois on leur met une doublure en lames de plomb réunies par des soudures autogènes. Enfin les cuves en pitchpin, bien construites, dont les joints sont recouverts d'un mélange de 1 partie de goudron, 1 partie de résine et 3 parties de gutta-percha, n'ont besoin d'aucune garniture intérieure.

Les électrodes sont formées de lames minces plongeant verticalement et parallèlement dans la cuve dont elles occupent presque toute la section. Elles sont tenues en place par de petits tasseaux en bois destinés à éviter les courts circuits, et elles sont disposées de telle sorte que chaque plaque de cathode soit entre deux plaques d'anode. Toutes les plaques de cathode sont reliées entre elles par des barres de cuivre en relation avec le pôle négatif du courant. Les anodes sont de même reliées au pôle positif.

Les matières qui composent les électrodes varient avec le sel à électrolyser. S'agit-il de précipiter le cuivre d'une solution de sulfate, les anodes sont en charbon ou en platine, et les cathodes en minces lames de cuivre, destinées à servir de support au cuivre précipité. Dans l'électrolyse du sulfate de zinc, on peut prendre comme

anodes des feuilles de plomb, inattaquables par l'acide sulfurique étendu, et comme cathodes des lames minces de zinc. L'électrolyse des sulfosels d'antimoine peut être faite avec des cathodes en fer, sur lesquelles se dépose l'antimoine, et des anodes en plomb. La séparation de l'or des cyanures a lieu entre des cathodes en plomb et des anodes en fer.

Les dimensions des cuves d'électrolyse sont très variables. Souvent leur longueur est de 3 mètres, leur largeur de 1 mètre, et leur profondeur de 0,80 m. Les cuves sont isolées du sol et séparées les unes des autres ; on les dispose quelquefois sur des gradins de manière à pouvoir visiter leurs fonds.

La largeur des électrodes est un peu plus petite que celle de la cuve d'environ 0,04 m. à 0,05 m. de chaque côté. La distance des électrodes varie de 0,03 m. à 0,06 m.

Plusieurs cuves sont disposées à la suite l'une de l'autre. Elles sont montées en tension, le pôle positif de l'une étant relié au pôle négatif de l'autre. Si $\mathcal{E}$ représente l'énergie électrique et e la force électromotrice nécessaire pour l'électrolyse entre deux électrodes voisines, le nombres des cuves à disposer en tension est donné par le quotient $\frac{\mathcal{E}}{e}$.

Enfin on peut remédier au défaut d'homogénéité du bain provoqué par l'éloctrolyse, en faisant circuler le liquide en chicane entre les électrodes de plusieurs bacs voisins. On règle la vitesse d'écoulement du liquide appauvri et l'arrivée du liquide riche de telle sorte qu'à la sortie du bac, la solution soit à peu près complètement exempte de métal.

Électrolyse des solutions d'or cyanurées. — A titre d'exemple d'électrolyse de sels en solution, on peut citer la précipitation de l'or de sa solution cyanurée par le procédé Siemens et Halske, tel qu'il est appliqué au Transvaal.

L'appareil de précipitation comprend 4 cuves en fer, ayant chacune pour dimension $6^m \times 2^m,50 \times 1^m,15$. Des tôles de fer de 3 millimètres et 2,15 m. de long sur 0,92 m. de large, suspendues par des oreilles au bord des cuves constituent les anodes. Les cathodes, de mêmes dimensions, sont formées par une plaque de plomb tendue dans un cadre de bois.

Les électrodes sont disposées alternativement, les unes reposant sur le fond de la cuve avec leur bord supérieur au-dessous de la surface du liquide, les autres, au contraire, ne descendant pas tout à fait au fond de la cuve et émergeant au-dessus de la surface. La circulation se trouve ainsi réglée, et la solution passe successivement entre un grand nombre de plaques d'électrolyse en chicane. La distance des électrodes est de 0,03.

La force électromotrice, de 5 volts par cuve, donne une densité de courant de 60 ampères par mètre carré.

La solution cyanurée contient environ 8 grammes d'or par mètre cube. Le métal se dépose sur le plomb où il s'attache; on fond les plaques pour en extraire l'or, quand la teneur de celui-ci atteint de 2 à 12 p. 100. L'anode en fer est attaquée, mais il s'y forme du bleu de Prusse avec lequel on régénère le cyanure de potassium.

c) Affinage des métaux. — *Principes.* — L'affinage des métaux par électrolyse est une application immédiate de la décomposition des solutions salines par le courant électrique. Il suppose un double processus, la dissolution du métal brut, la précipitation du métal affiné.

Ces deux opérations simultanées s'effectuent dans le même bain électrolytique. Celui-ci est par suite choisi de telle sorte que, sous l'action du courant, le métal dissous se dépose à la cathode, tandis qu'à l'anode une quantité égale du même métal se dissout. Le principe de l'affinage consiste alors à électrolyser une solution d'un sel du métal à affiner, en prenant pour cathode une plaque inattaquable par l'électrolyte, et comme anode le métal brut. Il faut de plus que la force électromotrice du courant et son intensité soient calculées de telle sorte que le métal affiné se dépose seul à la cathode.

Le travail que doit effectuer l'énergie électrique est très faible. Il se réduit à la décomposition des composés qui peuvent exister dans le métal brut en très petite quantité, et au transport des molécules du métal de l'anode à la cathode. Il y a en effet égalité entre le travail nécessaire à la précipitation du métal de l'électrolyte, et le travail engendré par la dissolution du même métal.

La force électromotrice minima de la loi de Thomson n'intervient

pas dans l'opération, cependant si, théoriquement, une force électromotrice infiniment faible suffit pour effectuer la réaction, dans la pratique, on utilise des courants dont la tension varie de 0,5 volt à 1,5 volt. On obtient ainsi une densité de courant susceptible d'accélérer la dissolution du métal brut et la précipitation du métal affiné.

Les irrégularités qui se manifestent dans l'électrolyse des solutions, se retrouvent naturellement dans l'opération de l'affinage. L'électrolyte s'appauvrit en métal au voisinage de la cathode et s'enrichit au contact de l'anode soluble. De plus, les densités inégales des diverses couches liquides créent des différences de conductibilité, qui donnent lieu à des densités de courants variables suivant les points des électrodes. Enfin le métal brut tend à se dissoudre de préférence au voisinage de la surface du bain, où la solution est moins concentrée, tandis que le métal affiné se dépose surtout dans les régions concentrées, c'est-à-dire à la partie inférieure des cathodes.

Il en résulte que, dans un électrolyte en repos, le dépôt et la dissolution du métal ont lieu d'une manière irrégulière. Le métal déposé à la cathode n'a pas d'applications industrielles immédiates, et doit être fondu; l'anode, qui est surtout attaquée à sa partie supérieure, finit par se rompre sous son propre poids et tombe au fond de la cuve.

On est ainsi amené à créer dans les bains, soit une active circulation du liquide, soit une agitation produite par un courant d'air comprimé arrivant au fond des cuves.

Une difficulté plus grave résulte des impuretés que contient le métal brut des anodes. Les éléments qui restent insolubles n'occasionnent pas d'inconvénients sensibles; ils tombent et se rassemblent au fond du bain, d'où il est facile de les retirer de temps en temps. Il suffit de ménager un espace suffisant entre le fond des cuves et la partie inférieure des électrodes. Il n'en est pas de même des éléments solubles qui se dissolvent dans le bain et altèrent rapidement la composition primitive de l'électrolyte.

S'agit-il par exemple de l'affinage du cuivre brut tenant une petite quantité de fer? Celui-ci passe dans la solution sulfurique, partiellement en la saturant et partiellement en déplaçant le cuivre de l'élec-

trolyte. Au voisinage des cathodes, où il se dégage toujours de l'hydrogène, il est à l'état de sulfate ferreux, tandis qu'il se transforme en sulfate ferrique au voisinage des anodes.

De là la nécessité de purifier les bains devenus trop chargés en éléments étrangers, soit par une cristallisation, soit par certains procédés chimiques. C'est une complication du procédé qui augmente beaucoup son prix de revient, et on conçoit que si l'affinage électrolytique convient pour des métaux bruts ne contenant pas trop d'impuretés, il est très difficile et fort onéreux de soumettre à ce même traitement des produits métallurgiques tels que les mattes de cuivre, où entrent des proportions importantes de fer et de soufre.

Aussi, jusqu'à présent, tous les procédés étudiés pour l'affinage des mattes n'ont donné que des résultats négatifs, et il a fallu en revenir au simple affinage des cuivres noirs.

L'affinage électrolytique des métaux bruts s'applique au contraire avec beaucoup d'avantages dans un certain nombre de cas.

Quand on dispose d'énergie électrique produite à très bon marché par des chutes d'eau, par exemple, l'affinage électrique peut parfois lutter au point de vue économique avec l'affinage ordinaire généralement pratiqué par voie sèche.

En second lieu, les métaux obtenus par l'électrolyse, en particulier le cuivre, sont obtenus beaucoup plus purs que dans les autres méthodes d'affinage. Il en résulte une plus-value du produit, qui est parfois suffisante pour qu'il y ait avantage à pratiquer l'affinage électrolytique. Celui-ci permet d'ailleurs de transformer en cuivres chimiquement purs des cuivres noirs, trop riches en arsenic et en antimoine pour être traités par voie sèche. Le traitement électrolytique en est d'ailleurs très difficile, et souvent on ne peut l'appliquer avantageusement que si le métal brut contient des métaux précieux.

La facilité de l'extraction de l'or et de l'argent des métaux bruts est en réalité la principale raison en faveur de l'affinage électrolytique. Les cuivres bruts, par exemple, abandonnent à l'anode, où il est facile de les récolter, l'or et l'argent qu'ils contiennent. Cette séparation des métaux précieux qui se produit ainsi naturellement dans le procédé par électrolyse, entraîne, par tout autre procédé,

des frais considérables, et elle n'est jamais complète, quelles que soient les précautions prises.

Les usines d'affinage électrolytique des métaux exigent des installations extrêmement coûteuses. Les bains immobilisent un énorme stock de métal, auquel vient s'ajouter celui des électrodes et des anodes. Enfin pour une bonne marche, il est indispensable de disposer d'un personnel très soigneux et suffisamment intelligent. Malgré ces inconvénients, les procédés d'affinage du cuivre se sont beaucoup répandus, et de nombreuses usines traitent ainsi avec avantage les cuivres tenant des métaux précieux.

Affinage du cuivre noir. — Il n'est pas sans intérêt d'étudier un peu plus longuement les dispositions adoptées dans les usines, particulièrement dans celles qui affinent le cuivre noir.

1° *Cuves.* — Les cuves destinées à l'affinage sont identiques à celles décrites à propos de la précipitation des métaux de leurs solutions. Elles sont généralement en bois, avec un revêtement intérieur, et leurs dimensions sont très variables.

A l'affinerie de *Guggenheim Smelting C°*, aux États-Unis, les cuves électrolytiques, au nombre de 360, sont construites en pitchpin de 0,05 m. d'épaisseur. Leurs dimensions horizontales sont de 3 mètres de long sur 0,45 m. de large ; la profondeur est de 0,90 m. Chaque cuve est à une différence de niveau de 0,05 m. avec les cuves de la même série, de telle sorte que la circulation de l'électrolyte s'effectue naturellement.

2° *Electrolyte.* — L'électrolyte est toujours formée d'une solution acide de sulfate de cuivre non saturée. L'acidité ne doit pas être trop grande, pour qu'il n'y ait pas au pôle positif de l'oxygène donnant lieu à une polarisation avec contre-courant.

La composition des bains ne diffère pas sensiblement dans les usines. Par mètre cube d'eau, on ajoute 150 à 200 kilogrammes de sulfate de cuivre avec 50 à 60 kilogrammes d'acide sulfurique.

3° *Électrodes* (fig. 31). — Les cathodes sont toujours formées de lames minces de cuivre d'environ 1 dixième de millimètre d'épaisseur. Elles sont suspendues par deux bandelettes de cuivre de 0,02 m. à 0,03 m. de large à des barres de cuivre placées en travers des cuves et dont une extrémité repose sur le conducteur négatif.

Les anodes sont en cuivre noir coulé dans la forme voulue. Leur épaisseur est généralement comprise entre 8 et 15 millimètres. Elles portent à leur partie supérieure des oreilles qui viennent s'appuyer d'un côté sur le conducteur positif qui longe le bord de la cuve, de l'autre sur une barre isolante.

Les électrodes sont disposées parallèlement au petit côté de la cuve. Elles sont séparées par un intervalle de 5 à 9 centimètres, nécessaire pour éviter les courts circuits.

La résistance de l'électrolyte entre deux électrodes voisines, de

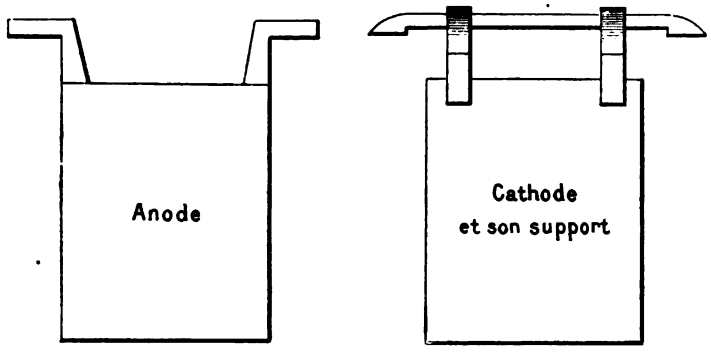

Fig. 31. — Anode et cathode avec son support.

1 mètre carré et distantes de 1 centimètre, est généralement comprise entre 0,01 et 0,03 ohm.

La densité du courant varie dans la plupart des cas de 0,3 à 2 ampères par décimètre carré de cathode.

Comme exemple d'usines d'affinage on peut citer les affineries de cuivre des *usines d'Anaconda* dont l'une, installée à Anaconda, produit 100 à 120 tonnes de cuivre par jour.

La force motrice est produite par des machines à vapeur d'une puissance totale de 3 000 chevaux. Elle actionne cinq dynamos de 270 kilowatts et trois dynamos de 220 kilowatts. La dépense d'énergie mécanique est d'environ 17,5 chevaux par tonne de cuivre déposé en vingt-quatre heures.

Les salles d'électrolyse, au nombre de deux, renferment chacune 600 cuves électrolytiques en bois doublées de plomb. Ces cuves sont groupées par séries de 10 sur un même bâti de fondation bien isolé et présentant une pente légère. Vingt séries constituent un groupe

alimenté par le même circuit. Chaque groupe possède ses pompes et ses appareils de manœuvre des plaques et des cuves, consistant en grues et ponts roulants.

La charge de chaque cuve est de 4 tonnes de cuivre. La densité du courant est de 0,5 à 0,6 ampère par décimètre carré d'anode.

CHAPITRE VIII

ÉNERGIE CHIMIQUE

GÉNÉRALITÉS

L'énergie chimique est une énergie potentielle qui résulte de la constitution même des éléments. Elle est la source principale où l'on vient puiser l'énergie nécessaire à toutes les industries. Accumulée en certains points de la terre, elle réside dans les pétroles, les lignites, les houilles, les anthracites, etc. Certains gîtes métalliques la récèlent aussi en grande quantité; tels sont les gîtes de pyrite où l'énergie chimique se manifeste quand on soumet les minerais à la combustion.

Dans des conditions bien déterminées, l'énergie chimique d'un constituant est proportionnelle à la masse de celui-ci. Le potentiel chimique est d'ailleurs variable suivant les transformations que subit le constituant; il varie également avec la température.

Pour se rendre compte de ces variations, il suffit de considérer un système à l'état d'équilibre, à une seule phase et à plusieurs constituants, et dont le volume ainsi que l'énergie totale restent constants.

On peut écrire :

$$-Tds + \mu_1\, dm_1 + \mu_2\, dm_2 \ldots + \mu_n\, dm_n = 0.$$

Si la réaction a lieu à température sensiblement constante, la relation précédente devient :

$$T\,(S_A - S_B) + \int_A^B \Sigma\mu dm = 0.$$

La variation de l'énergie chimique est ainsi proportionnelle à la température absolue et à la variation de l'entropie; autrement dit, *elle est égale et de signe contraire à la chaleur compensée.*

I. — Transformation de l'énergie chimique.

a) *Transformation en énergie thermique.* — Tous les phénomènes de combustion, d'oxydation des métaux et des métalloïdes produisent en général de la chaleur à la température et à la pression ordinaires. Il en est de même de la plupart des combinaisons entre les acides et les bases.

La somme des masses des éléments qui interviennent dans la réaction est constante, il en est de même de l'énergie totale du système. Par contre, son énergie chimique subit une diminution plus ou moins grande suivant la quantité de chaleur dégagée. Dans un grand nombre de cas, on peut calculer les variations de l'énergie chimique d'un système d'après les tableaux de thermo-chimie.

Si l'on suppose que la transformation s'effectue à température constante, et que les variations de l'énergie électrique et de l'énergie élastique soient nulles, on a :

$$T(S_A - S_B) - TP + \int_A^B \Sigma \mu dm = 0.$$

La variation de l'énergie chimique est ainsi égale à la somme algébrique de la chaleur compensée et de la chaleur non compensée[1]. Dans la plupart des cas, la variation de l'entropie est négligeable, et il en résulte que la variation de l'énergie chimique se transforme entièrement en énergie thermique utilisable.

Il n'en est pas tout à fait de même dans les phénomènes de la combustion du carbone et de la plupart des combustibles. La chaleur disponible résultant de la variation de l'énergie chimique ne représente pas une énergie thermique équivalente à l'énergie chimique dépensée. Il y a toujours une certaine quantité de chaleur compensée, qui constitue une perte plus ou moins grande, suivant la variation de l'entropie. C'est ainsi que dans la combustion du carbone, le rendement en chaleur utilisable est seulement de 93 p. 100; et la perte par la chaleur compensée atteint 7 p. 100 de l'énergie chimique dépensée.

A côté des combustibles proprement dits, on utilise en métallurgie

[1] Il est à remarquer que lorsqu'on considère comme chaleurs positives celles qui sont absorbées par le système, la chaleur non compensée doit être considérée comme négative.

l'énergie chimique de certains corps spéciaux, tels que le silicium, le phosphore, le manganèse, le soufre, etc. Il suffit de brûler ces éléments par l'oxygène pour obtenir de très grands dégagements de chaleur.

Dans ces transformations irréversibles, il se produit souvent des variations de volume correspondant à des variations d'énergie élastique, et des variations d'entropie correspondant à des variations d'énergie thermique. La quantité totale de chaleur utilisable dégagée correspond alors à la variation de l'énergie chimique du système, diminuée de la variation d'énergie élastique et de la chaleur compensée.

Les chiffres admis par les divers expérimentateurs pour représenter l'énergie thermique effectivement utilisable sont parfois notablement différents. On peut adopter ceux donnés dans le tableau suivant :

Tableau des chaleurs dégagées par la combustion par l'oxygène des corps les plus employés en métallurgie.

ÉLÉMENTS	PRODUITS	CHALEUR moléculaire.	CHALEUR UTILISABLE PAR KILOGR. du 1er élément	CHALEUR UTILISABLE PAR KILOGR. de l'oxygène.	OBSERVATIONS
$H^2 + \frac{1}{2} O^2$	H^2O (liquide).	69,0	34 500	4 323	Annuaire du bureau des longitudes.
	H^2O (gazeux).	58,2	29 100	3 637	
$C + \frac{1}{2} O^2$	CO (gazeux).	28,8	2 440	1 810	
$CO + \frac{1}{2} O^2$	CO^2 (gazeux).	68,8	2 457	4 300	
$C + O^2$	CO^2 (gazeux).	97,6	8 120	3 400	
$S + O^2$	SO^2 (gazeux).	69,2	2 170	2 170	
	SO^2 (dissous).	76,8	2 400	2 400	
	SO^3 (solide).	103,6	3 220	2 170	
$S + O^2 + \frac{1}{2} O^2$	SO^3 (dissous).	141,0	4 400	2 940	
	SO^3 (gazeux).	91,8	2 800	1 920	
$Fe + \frac{1}{2} O^2$	FeO (solide).	73,0	1 300	4 550	
$Fe^3 + 2O^2$	Fe^3O^4 (solide).	268,8	1 600	4 200	Berthelot.
$Fe^2 + O^2 + \frac{1}{2} O^2$	Fe^2O^3 (solide).	196,5	1 760	4 080	
$Mn + \frac{1}{2} O^2$	MnO (solide).	94,7	1 723	5 918	Thomson.
$Al^2 + O^2 + \frac{1}{2} O^2$	Al^2O^3 (solide).	383,0	7 090	8 124	
$Si + O^2$	SiO^2 (solide).	219,0	7 830	6 850	Troost et Hautefeuille.
$P^2 + O^5$	P^2O^5 (solide).	356,0	5 760	4 464	

Les divers éléments sont supposés pris, à pression constante, à l'état où ils se trouvent à la pression et à la température ordinaires ;

l'oxygène, l'hydrogène, l'oxyde de carbone à l'état gazeux, tous les autres éléments et produits à l'état solide.

b) *Transformation en énergie élastique.* — La transformation de l'énergie chimique en énergie élastique se manifeste dans un grand nombre de cas dont les deux principaux sont : la détonation des poudres et des explosifs, et la combustion des mélanges gazeux explosifs dans les machines à gaz. Dans l'un et l'autre cas, l'énergie élastique est immédiatement transformée en énergie mécanique.

On se trouve en présence d'un système hors d'équilibre, qui donne lieu à une brusque transformation irréversible sous une action qu'on peut considérer comme infiniment petite.

Dans la transformation, l'énergie du système reste constante, et, s'il n'y a aucune production d'électricité, on peut écrire :

$$dQ - pdv + \Sigma\mu dm = 0.$$

Si l'on suppose que la température soit constante pendant la transformation, on peut écrire :

$$Q - \int_A^B pdv + \int_A^B \Sigma\mu dm = 0.$$

Mais, d'après le théorème de Clausius, on a :

$$Q = T\,(S_A - S_B) - TP$$

d'où l'on déduit :

$$\int_A^B pdv = \int_A^B \Sigma\mu dm + T(S_A - S_B) - TP.$$

Il résulte de là que la variation de l'énergie élastique est égale à la variation de l'énergie chimique, augmentée de la chaleur compensée et diminuée de la chaleur non compensée.

La chaleur compensée $T(S_A - S_B)$ est entièrement perdue; la chaleur non compensée est aussi en partie perdue par rayonnement.

c) *Transformation en énergie électrique.* — Dans un système complètement isolé, dont le volume reste constant, il existe entre les variations des différents modes de l'énergie la relation :

$$\mathcal{E}dI = dQ + \Sigma\mu dm.$$

Généralement la transformation de l'énergie chimique en énergie électrique est réversible. On peut donc écrire :

$$\mathcal{E}dI = -Tds + \Sigma\mu dm.$$

Quand le régime normal est établi, la force électromotrice et la température sont constantes et l'on a par suite :

$$\mathcal{E}I = \int_0^m \Sigma\mu dm - T(S_B - S_A).$$

On peut, dans chaque cas particulier, calculer la variation de l'entropie $(S_B - S_A)$. Quand il n'y a pas de changement d'état, c'est-à-dire quand les constituants chimiques sont, par exemple, à l'état dissous et donnent en se combinant un sel dissous, la variation d'entropie est très faible.

Si le volume du système varie pendant la réaction donnant le courant électrique, la relation précédente devient :

$$\mathcal{E}I = \int_0^m \Sigma\mu dm - T(S_B - S_A) - p_0 (v - v_0).$$

p_0 étant la pression atmosphérique;

v le volume du gaz combiné à la température T.

Le terme $p_0 v$ se calcule facilement; p_0 est égal à 10 333 kilogrammes par mètre carré; v dépend de la nature du gaz et de la température Tel est le cas qui se présente pour les piles à oxygène et à hydrogène.

Comme exemple, on peut considérer une pile constituée par du zinc métallique et une solution de sulfate de cuivre. La réaction s'exprime par la relation :

$$\overset{S}{Zn} + \overset{L}{CuSO^4} = \overset{S}{Cu} + \overset{L}{ZnSO^4}.$$

Les chaleurs sensibles dégagées par la formation d'une molécule de sulfate de cuivre et d'une molécule de sulfate de zinc s'établissent comme suit :

$$\overset{S}{Zn} + \overset{G}{O} + \overset{L}{H^2O} = \overset{S}{Zn(OH)^2} + 83^c,6$$

$$\overset{S}{Zn(OH)^2} + \overset{L}{SO^4H^2} + n\overset{L}{H^2O} = \overset{L}{ZnSO^4} + (n+2)\overset{L}{H^2O} + 47,6$$

$$\overset{S}{Zn} + \overset{G}{O} + \overset{L}{SO^4H^2} + \overset{L}{Aq} = \overset{L}{Zn\,SO^4} + \overset{L}{Aq} + 131^c,2$$

$$\overset{S}{Cu} + \overset{G}{O} + \overset{L}{H^2O} = \overset{S}{Cu\,(OH)^2} + 38^c$$

$$\overset{S}{Cu(OH)^2} + \overset{L}{SO^4H^2} + \overset{L}{nH^2O} = \overset{L}{CuSO^4} + (n+2)\overset{L}{H^2O} + 42$$

$$\overset{S}{Cu} + \overset{G}{O} + \overset{L}{SO^4H^2} + \overset{L}{Aq} = \overset{L}{SO^4Cu} + \overset{L}{Aq} + 80^c.$$

On déduit de là :

$$\overset{S}{\overline{Zn}} + \overset{L}{\overline{CuSO^4}} = \overset{S}{\overline{Cu}} + \overset{L}{\overline{ZnSO^4}} + 51^c,2$$

et la substitution du zinc au cuivre dans la solution, dégage, par molécule-gramme, une quantité de chaleur de 51,2 cal. ce qui correspond à 25,6 cal. par valence.

Dans les conditions précédentes, la variation de l'entropie du système est très sensiblement égale à zéro, et l'énergie électrique produite correspond à peu près exactement à la variation de l'énergie chimique du système. Cette variation d'énergie chimique est précisément égale en calories à 51,2 cal. par molécule transformée.

On a ainsi pour l'énergie électrique exprimée en calories :

$$\mathcal{E}I = \int_0^m \Sigma \mu dm = 51^c,2$$

Mais l'expression exacte de cette énergie en calories est $\frac{\mathcal{E}I}{g \times 423,5}$; et par suite :

$$\mathcal{E}I = 51^c,2 \times g \times 423,5 = 21\,250 \text{ joules.}$$

La loi de Thomson dont il a été question à propos de l'énergie électrique, montre, qu'entre la force électromotrice d'un courant et la chaleur absorbée dans la mise en liberté d'une molécule du corps électro-négatif, existe la relation :

$$\mathcal{E} = \frac{\text{chaleur absorbée}}{n \times 23}$$

n étant la valence de l'élément électro-négatif.

Cette relation subsiste dans la transformation inverse ; et, pour le système considéré, comme $n = 2$, on obtient :

$$\mathcal{E} = 1^v,11.$$

En réalité, l'étalon Daniell formé de zinc ordinaire, solution de sulfate de zinc de densité 1,09, cuivre, solution de sulfate de cuivre de densité 1,16, donne une force électromotrice de 1,07 volt.

Cette force électromotrice est d'ailleurs légèrement variable quand la concentration des liquides varie elle-même. Il suffit d'une très faible addition d'acide sulfurique dans le sulfate de cuivre pour la réduire à 0,993 volt. Une addition analogue dans le sulfate de zinc l'amène à 0,929 volt.

II. — Applications de l'énergie chimique.

La production de la chaleur par transformation de l'énergie chimique des combustibles est étudiée dans un chapitre spécial. On se borne ici à montrer quelques applications de cette énergie à la production de températures élevées dans des cas particuliers. L'alumino-thermie et les procédés d'affinage au convertisseur sont les deux applications les plus intéressantes; et il y a lieu de les étudier spécialement.

ALUMINO-THERMIE

Parmi les divers éléments qui interviennent dans les opérations métallurgiques, l'aluminium est celui qui, après le silicium, est susceptible de dégager, à poids égal, la plus grande quantité de chaleur dans sa combinaison avec l'oxygène. C'est en vue de l'utilisation de cette propriété qu'a été créée l'*alumino-thermie*, dont les applications semblent devoir se multiplier.

Le principe de la méthode consiste à mélanger intimement de l'aluminium en poudre et un oxyde métallique. Ce mélange, hors d'équilibre, est dans un état tout à fait comparable à celui d'un mélange détonant d'oxygène et d'hydrogène. Qu'on vienne à supprimer les résistances passives qui maintiennent ces mélanges hors d'équilibre, et une transformation rapide et irréversible donne un nouveau système en équilibre stable. Il suffit d'amorcer en un point la réaction pour que celle-ci se continue. L'aluminium s'empare de l'oxygène de l'oxyde qui se trouve ainsi réduit à l'état de métal, et la chaleur dégagée est plus que suffisante pour fondre le métal réduit.

On obtient ainsi, à la fois, une température élevée et un métal fondu, non carburé, qui se distingue par suite des métaux obtenus par réduction à haute température par le charbon. Ceux-ci contiennent toujours des carbures dont on ne peut les séparer.

Si le corps aux dépens de qui l'aluminium s'oxyde donne du gaz en se décomposant, le mélange constitue un véritable explosif, ce qu'explique la haute température à laquelle les gaz sont portés.

La production de la chaleur, d'après le procédé *Goldschmidt*, est obtenue par un mélange en poudre d'aluminium et d'oxyde ferrique, auquel on donne le nom de *thermite*. Dès qu'un point du mélange

est porté à haute température, l'aluminium s'oxyde aux dépens de l'oxyde ferrique avec une très grande rapidité. Les produits obtenus sont du fer fondu et de l'alumine fondue ; cette dernière cristallise par refroidissement.

D'après l'inventeur du procédé, le bilan des variations de l'énergie dans une opération qui met en liberté un kilogramme de fer s'établit comme suit (en calories) :

1° *Variations produisant de la chaleur* :

Transformation de 0,485 kg. Al en Al^2O^3	3455.76 cal.

2° *Variations absorbant de la chaleur* :

Réduction de 1 kilogramme de fer à l'état de Fe^2O^3.	1768 cal.
Fusion de 1 kilogramme de fer.	337 —
Fusion de la scorie	425,71 cal.
Calories disponibles	925,05 —
Total des variations absorbant de la chaleur . .	3455,76 cal.

Par kilogramme de fer mis en liberté, la variation de l'énergie chimique est de — 925,05 cal. et la chaleur dégagée est en calories, égale au même nombre.

La *thermite* qui donne environ 0.5 kg. de fer par kilogramme est ainsi susceptible de dégager 450 calories par kilogramme. Son allumage se fait simplement en plaçant sur le mélange une petite cartouche contenant un mélange de bioxyde de baryum et d'aluminium qu'on allume avec une allumette.

C'est là un procédé de production de la chaleur à très haute température. Il se substitue avantageusement aux procédés électriques dans la soudure des métaux tels que le fer, et dans la production de métaux dont les oxydes ne sont réduits qu'à haute température, comme l'oxyde de chrome, par exemple.

La température obtenue est d'ailleurs comparable à celle de l'arc électrique, ainsi qu'on peut facilement s'en rendre compte, et, un calcul simple indique, qu'en supposant toute la chaleur absorbée par les produits de la combustion, la température de ces produits peut atteindre et dépasser 3 400 degrés.

Obtenu avec de l'oxyde ferrique et de l'aluminium purs, le fer fondu peut être comparé au fer électrolytique. La même réaction, appliquée à des oxydes autres que le fer, est donc susceptible de

donner des métaux correspondants à un état également très pur. En substituant l'oxyde de chrome à l'oxyde ferrique, on obtient du chrome à 98 p. 100. De même les oxydes de manganèse, de nickel, de cobalt sont réduits à l'état de métaux purs.

L'acide titanique, l'acide borique sont également réduits par l'aluminium quand ils sont mélangés avec des quantités convenables d'oxyde ferrique. Dans ces conditions, on prépare sans difficulté des alliages *fer-titane* de 20 à 25 p. 100 de titane, des alliages *fer-bore* et *manganèse-bore* à 20 p. 100 de bore.

PROCÉDÉ BESSEMER

Les fontes de fer, telles qu'elles sont produites par les hauts fourneaux, tiennent, en même temps que du carbone, de petites quantités de manganèse, de silicium, de phosphore. Leur point de fusion est au voisinage de 1 200° tandis que celui du fer pur est de 1 575°. Entre ces deux termes, les aciers présentent des points de fusion d'autant plus élevés que leur teneur en carbone est plus faible.

Pour transformer la fonte en acier, il suffit de lui retirer les éléments étrangers qu'elle contient et l'un des procédés en usage, le *procédé Bessemer* consiste à brûler le silicium, le carbone et le manganèse par un violent courant d'air soufflé dans la fonte fondue.

Mais celle-ci est à une température de 1 300° à 1 500°, et ne peut pas être portée, sans frais importants, à une température plus élevée. A mesure que les impuretés de la fonte s'éliminent, autrement dit à mesure que l'*affinage de la fonte* se produit, la diminution de la quantité de carbone dans le bain élève la température de solidification du métal qui atteint bientôt la température à laquelle l'opération a été commencée. Le métal partiellement affiné se solidifierait donc à ce moment, si la température du bain ne se trouvait relevée par des quantités de chaleur qui lui sont cédées à plus haute température.

L'expérience montre, qu'avec la fonte simplement carburée, la combustion du fer, celle du carbone, ne donnent pas suffisamment de chaleur pour élever la température du bain liquide qui ne tarde pas à se solidifier sous l'action du soufflage. Il a donc fallu avoir recours à d'autres éléments, susceptibles en brûlant de réchauffer le bain et d'empêcher sa solidification. Dès qu'on eut découvert que le silicium et, dans une certaine mesure, le manganèse, convenaient bien

pour cet usage, le procédé Bessemer prit un grand développement.

Le bilan des variations d'énergie dans une opération Bessemer est difficile à établir. On peut cependant se faire une idée approximative de la chaleur dégagée par les éléments tels que le carbone, le fer, le manganèse, le silicium, le phosphore, etc... et de l'élévation de température qui en résulte pour le métal.

Dans son *Manuel de Métallurgie du Fer*, Ledebur donne les valeurs approximatives des quantités de chaleur cédées par les différents éléments pour une teneur de 1 p. 100 et l'élévation de température qui en résulte pour une tonne de métal. Voici les chiffres obtenus en supposant la température du métal à 1 500°.

ÉLÉMENTS	PRODUITS	CHALEURS CÉDÉES (Calories).	ÉLÉVATION de la température du métal.
Carbone	CO	2 980	15°
Fer	FeO	8 860	45°
Manganèse	MnO	12 430	62°
Phosphore	P^2O^5	36 750	185°
Silicum	SiO^2	60 600	300°

On trouvera plus loin la manière de calculer l'élévation de température; les chiffres obtenus diffèrent un peu de ceux donnés dans le tableau précédent.

On voit que les éléments susceptibles de relever effectivement la température sont le manganèse, et surtout le phosphore et le silicium. Le silicium joue le principal rôle dans le procédé Bessemer proprement dit, dans le procédé Thomas l'élément indispensable est le phosphore.

Dans le procédé Bessemer, si la fonte est à 1 350° et l'acier produit à 1 650°, on comprend que par suite des pertes par rayonnement et par conductibilité la teneur en silicium des fontes doit atteindre au moins 2 p. 100.

Dans le *procédé Thomas*, avec 0,5 p. 100 de silicium, et quelques unités de manganèse, la teneur en phosphore doit dépasser 2 p. 100. Non seulement il s'agit ici de fournir la chaleur nécessaire pour élever la température du métal et pour compenser les pertes de chaleur, mais il faut encore fondre une assez grande quantité de chaux,

nécessaire pour se combiner avec l'anhydrique phosphorique produit par l'oxydation du phosphore.

L'invention de Bessemer ne s'est d'ailleurs pas cantonnée dans le domaine de la métallurgie de l'acier. Le *procédé Manhès* appliqué aux mattes de cuivre et aux mattes de nickel donne également d'excellents résultats.

La question à résoudre est la même que dans l'affinage de la fonte. Les mattes de cuivre, composées de cuivre, soufre et fer, constituent, après fusion, des solutions mutuelles de ces trois éléments. Leur fusibilité est d'autant plus grande que la proportion de soufre est elle-même plus considérable, du moins jusqu'à la teneur de 40 p. 100, et quelques-unes fondent à des températures inférieures à 700°. Généralement, au moment du commencement de l'affinage de la matte, la température atteint 850° à 900°. Comme la température de fusion du cuivre affiné est environ de 1 060°, il est nécessaire qu'à la fin de l'affinage la température dépasse 1 100°.

L'énergie thermique nécessaire pour produire cette augmentation de température, est fournie par l'oxydation du soufre et par celle du fer.

La chaleur ainsi cédée est utilisée : à élever la température de la matte, à couvrir les pertes par rayonnement et par conductibilité, enfin à fondre la silice destinée à se combiner à l'oxyde ferrique formé pour le scorifier.

Le procédé Manhès ne peut guère, dans ces conditions, traiter des mattes à teneur en soufre inférieure à 20 p. 100. Ces mattes ont des compositions qui varient dans de très larges limites; on affine des mattes à partir de la teneur de 25 p. 100 de cuivre, aussi bien que des mattes à 60 p. 100. Le produit obtenu est du cuivre noir à la teneur de 99 p. 100.

GRILLAGE DES MINERAIS DE FER CARBONATÉS

Les variations d'énergie chimique peuvent également venir en aide dans certaines décompositions, par exemple dans la décomposition des carbonates de fer.

A Bilbao, où l'on dispose de carbonates assez purs, la transformation de ces carbonates en oxyde ferrique a lieu sans qu'on ait à fournir aucune quantité de chaleur.

Ce fait s'explique aisément, quand on examine les variations

d'énergie chimique qui interviennent dans la calcination, et le bilan des variations de l'énergie chimique peut s'établir comme suit par molécule de Fe^2O^3 (en ne tenant pas compte des variations d'entropie d'ailleurs relativement faibles) :

La transformation est représentée par la formule :

$$2\,(\overset{S}{\overline{FeO}},\ CO^2) + \overset{G}{\overline{O}} = \overset{S}{\overline{Fe^2O^3}} + \overset{G}{\overline{2CO^2}}$$

En même temps se produisent la dissociation du carbonate ferreux et le passage de l'oxyde ferreux à l'état d'oxyde ferrique :

1° *Variations négatives.*

Passage de 2 FeO (2 × 73 cal.) à l'état de Fe^2O^3 (196,5 cal.)... 50,5 cal.

2° *Variations positives.*

Décomposition de 2 (FeO,CO^2). . .	2 × 10 = 20 cal.	
Volatilisation de 2 CO^2	2 × 6,1 = 12,2	
Total des variations positives		32,2 cal.
Différence		18,3 cal.

La variation totale de l'énergie chimique est ainsi de — 18,3 cal., qui ont été transformées en chaleur sensible. Celle-ci est suffisante pour élever les minerais carbonatés à la température de 800°, température à laquelle ils se dissocient. C'est ce qui explique que le grillage puisse se faire sans aucune autre consommation de combustible que la quantité nécessaire pour l'allumage et la mise en train des fours dans lesquels s'effectue la transformation.

Dans certains cas, par exemple dans l'enrichissement des minerais de zinc (blende ou calamine) tenant comme gangue du fer carbonaté, on effectue un grillage partiel des minerais. Le fer carbonaté passe à l'état de fer oxydulé magnétique (Fe^3O^4) très facilement attirable à l'aimant et qui se sépare ainsi des composés du zinc.

Un calcul analogue au précédent montre que la variation d'énergie chimique, dans le grillage du fer carbonaté, est de + 54,5 calories. Il faut par suite que ces 54,5 calories soient empruntées à une source de chaleur, et la transformation du fer spathique en fer oxydulé magnétique exige la consommation d'une certaine quantité d'un combustible dans le four de grillage.

Ces 54,5 calories correspondent au poids moléculaire du fer exprimé en grammes.

CHAPITRE IX

ÉNERGIE MÉCANIQUE

I. — Utilisation en métallurgie.

APPLICATIONS PRINCIPALES

De tous temps, l'application de la puissance mécanique dans les ateliers de préparation des métaux a été une véritable nécessité. Aussi, jusqu'après le commencement du XIXe siècle, toutes les usines métallurgiques étaient-elles situées sur des cours d'eau. Partout où se rencontraient les minerais de fer, des forges catalanes s'installaient sur le ruisseau le plus proche. Ailleurs, dans les régions qui transformaient les fers bruts en produits marchands, les forges, les aiguiseries, les molières se succédaient de chute en chute, et les martinets, actionnés par leurs roues à palettes, emplissaient les vallées du bruit de leurs battements.

Dans d'autres régions, sur les contreforts des montagnes réputées aurifères, le mont Rose par exemple, des milliers de petits moulins, traitant chacun par jour quelques dizaines de kilogrammes de quartz, s'étageaient sur les bords des ravins, se transmettant de l'un à l'autre l'eau nécessaire à actionner leurs turbines primitives.

Partout la puissance mécanique des chutes d'eau était utilisée; là où elle n'existait pas, on avait recours à la force musculaire des hommes ou des animaux. Il fallait nécessairement une certaine quantité de travail mécanique pour broyer les minerais, souffler les fours et mettre en action les marteaux de forge.

Avec l'application de la vapeur à la production de l'énergie mécanique, les conditions d'établissement des usines se transformèrent complètement. Il n'était plus besoin d'étudier l'orographie du pays pour avoir la force motrice nécessaire, non plus de multiplier les

petites usines étagées; le traitement des minerais pouvait être concentré au point le plus favorable, où une puissance mécanique produite par des machines à vapeur suffisait à tous les besoins.

Devant la consommation croissante des métaux, par suite aussi des exigences des consommateurs, les usines se sont agrandies, leur outillage s'est augmenté, et on peut se faire une idée de l'importance actuelle du travail mécanique dans les forges et les aciéries, quand on constate que, dans un grand nombre d'entre elles, la puissance motrice dépensée en travail mécanique représente souvent plus de 40 000 à 50 000 chevaux-vapeur. Quelques outils puissants, tels que certains laminoirs à blindages et à grosses tôles, sont actionnés par des machines motrices pouvant développer jusqu'à 10 000 chevaux-vapeur.

On peut dire que, maintenant, il n'y a aucune opération métallurgique dans laquelle n'intervienne une certaine quantité d'énergie mécanique. Les nombreuses applications de celle-ci, peuvent se classer en trois séries définies comme suit :

a) Manutention des matières premières et des produits;
b) Mise en œuvre des appareils métallurgiques;
c) Travail mécanique des métaux.

A. — Manutention des matières premières et des produits

Certaines usines métallurgiques un peu anciennes ne possèdent encore que des appareils de manutention tout à fait primitifs. Les transports d'atelier à atelier se font par charrettes, et la levée des pièces un peu grosses exige un grand renfort de crics, palans, grues à bras, manœuvrés par de nombreux hommes.

A ces moyens coûteux de manutention se substituent partout des procédés utilisant l'énergie mécanique. Les usines sont maintenant sillonnées d'un réseau de voies pénétrant dans tous les ateliers, et les transports sont faits rapidement et économiquement, soit par des locomotives à vapeur, soit par des moteurs électriques à trolley.

Les anciennes grues à mains ont été remplacées par des grues hydrauliques, électriques ou à vapeur, et maintenant tout atelier un peu important est muni d'un ou de plusieurs ponts roulants qui desservent tous les points de l'atelier. Ils chargent les pièces sur

vagons ou transportent eux-mêmes les grosses pièces d'un point à un autre de l'atelier.

Ces ponts roulants autrefois à vapeur ou actionnés par des câbles télédynamiques, sont maintenant presque tous mus par des électromoteurs.

On a souvent discuté à propos des appareils actionnés par des moteurs électriques, s'il convenait d'effectuer tous les mouvements à l'aide d'un seul moteur, ou au contraire de commander chaque mouvement par une dynamo spéciale. Il semble que la question soit maintenant résolue dans ce *dernier* sens, et les grues et ponts roulants sont généralement munis d'autant de moteurs qu'ils doivent effectuer de mouvements. C'est ainsi qu'un pont roulant qui comporte la levée de la charge, le déplacement du chariot-treuil, et le déplacement du pont lui-même, est actionné par trois électromoteurs affecté chacun à une opération spéciale.

La puissance des électromoteurs dépend d'ailleurs des vitesses avec lesquelles doivent s'effectuer les mouvements. Sur les ponts destinés au levage et au transport de poids pouvant atteindre 30 tonnes, on trouve généralement pour la levée, à raison de 3 mètres par minute, une machine de 30 chevaux. Une vitesse de 40 mètres par minute du chariot-treuil en charge exige un moteur de 15 chevaux. Enfin la translation du pont à la vitesse de 80 mètres par minute est effectuée par un moteur de 35 chevaux.

La puissance des moteurs doit être beaucoup plus grande quand il s'agit d'actionner des ponts pouvant soulever des poids atteignant jusqu'à 150 tonnes. Il faut un moteur de plus de 200 chevaux pour élever une pareille charge de 3 mètres par minute.

L'énergie mécanique dépensée dans une opération de levage et de transport ne dépend pas seulement du poids de la charge, elle est aussi fonction des vitesses des différents mouvements. On peut d'ailleurs facilement la calculer.

1° *Levée de la charge.* — Soit :

P le poids de la charge en kilogrammes,

h la hauteur de levée en mètres.

L'énergie mécanique nécessaire est représentée en kilogrammètres par le produit :

$$Ph$$

Comme la vitesse de levée est généralement très faible, on peut ne pas tenir compte des réactions d'inertie.

Si la vitesse de levée doit être de n mètres par minute, il faut une puissance mécanique, agissant sur le treuil, d'au moins

$$\frac{nP}{60} \text{ kilogrammètres,}$$

soit $$\frac{nP}{60 \times 75} \text{ chevaux-vapeur ou } \frac{nPg}{60 \times 1000} \text{ kilowatts.}$$

2° *Mouvement du chariot.* — Si l'on désigne par :

p_1 le poids du chariot en kilogrammes,
v_1 la vitesse en mètres atteinte au bout de t_1 secondes,
r_1 la résistance au roulement en kilogrammes par tonne,
s_1 l'espace parcouru en mètres dans le temps t_1,
T_1 le travail nécessaire pour donner au chariot la vitesse v_1,

il existe une relation entre ces diverses quantités.

Le poids total du chariot et de la charge est $P + p_1$.

Le travail correspondant à la force vive du chariot s'exprime en kilogrammètres par le produit :

$$(P + p_1) \frac{v_1^2}{2g}.$$

Le travail dû à la résistance au roulement est :

$$\frac{P + p_1}{1000} r_1 s_1.$$

On déduit de là que le travail dépensé est :

$$\mathfrak{T}_1 = (P + p_1) \frac{v_1^2}{2g} + \frac{P + p_1}{1000} r_1 s_1.$$

Si l'on suppose que le moment moteur qui agit sur le treuil est constant, l'on a :

$$s_1 = \frac{v_1^2}{2g}.$$

Et la première relation devient :

$$\mathfrak{T}_1 = (P + p_1) \frac{v_1^2}{2g} \cdot \left(1 + \frac{r_1}{1000}\right).$$

Tel est le travail dépensé pour communiquer au chariot la vitesse v_1.

Cette vitesse est atteinte au bout du temps t_1 à condition de disposer d'une puissance motrice de

$$\frac{\mathfrak{T}_1}{75 \times t_1} \text{ chevaux-vapeur,} \qquad \text{ou bien} \qquad \frac{g\,\mathfrak{T}_1}{1000\,t_1} \text{ kilowatts.}$$

3° *Mouvement du pont.* — Le calcul est analogue au précédent, si l'on désigne par p_2 le poids du chariot, et par v_2 sa vitesse au bout de t_2 secondes, on obtient :

$$\mathfrak{T}_2 = (P + p_1 + p_2)\frac{v^2_2}{2g}\left(1 + \frac{\mathfrak{T}_2}{1000}\right).$$

La puissance nécessaire est :

$$\frac{\mathfrak{T}_2}{75.\,t_2} \text{ chevaux-vapeur,} \qquad \text{ou bien} \qquad \frac{g\,\mathfrak{T}_2}{1000\,t_2} \text{ kilowatts.}$$

B. — Mise en œuvre des appareils métallurgiques

Parmi les appareils qui consomment directement de l'énergie mécanique, on peut citer les appareils de broyage, ceux de brassage, les appareils d'enfournement, de défournement, les fours mobiles, les appareils à souffler le vent tels que les ventilateurs et les machines à piston.

En ce qui concerne la plupart de ces appareils, on ne peut guère se rendre compte théoriquement de la puissance motrice qu'ils exigent. On est guidé dans cette détermination par des exemples déjà existants.

Les ateliers de broyage sont surtout développés dans le traitement des minerais d'or et d'argent par voie humide ou par amalgamation. A la suite des concasseurs à mâchoires, destinés à casser les gros morceaux de minerai, les appareils de broyage sont presque toujours des bocards ou pilons du type californien, dont le poids est de 350 à 500 kilogrammes, et qui battent dans des mortiers à raison de 80 à 100 coups par minute. Le rendement d'un pilon, muni d'un tamis à mailles de 0,6 mm. varie de 3 à 4 tonnes par vingt-quatre heures suivant la dureté. Pour une batterie de 120 pilons de ce genre, il faut compter sur une puissance motrice de 300 chevaux-vapeur. Une batterie de 80 pilons absorberait encore 190 chevaux. Ces chiffres correspondent à environ 2,5 chevaux par pilon.

En ce qui concerne les machines soufflantes, un calcul basé sur la thermodynamique des gaz permet de déterminer avec une certaine approximation la puissance nécessaire pour actionner la soufflerie. Il est inutile de reproduire ici ces calculs, voici seulement à titre d'exemples les puissances correspondant à quelques machines.

Il y a quelque trente ans, on pensait qu'il était indispensable qu'une machine soufflante marche avec une très grande lenteur ; souvent on s'en tenait à 10 ou 11 tours par minute, on ne dépassait jamais 20 à 25 tours. Le volume du vent aspiré par minute était de 350 à 400 mètres cubes, et la pression du vent soufflé oscillait entre 0,20 kg. et 0,30 kg. par centimètre carré.

C'est ainsi qu'une machine, construite par les ateliers de Seraing et exposée à Vienne en 1873, aspirait 400 mètres cubes d'air par minute et les comprimait à 0,27 kg. La puissance de la machine était de 230 chevaux-vapeur.

L'agrandissement des hauts fourneaux a exigé des machines plus puissantes, et les machines actuelles sont actionnées par des moteurs de 500 à 1 000 chevaux. On ne craint plus de marcher vite, et les machines soufflantes nouvelles tournent à 100 tours, quelquefois à 135 tours. Le volume du vent aspiré varie de 500 à 1 000 mètres cubes par minute, et la pression du vent soufflé, normalement de 0,4 kg. à 0,5 kg. s'élève parfois au delà de 1 kilogramme par centimètre carré.

On peut citer à titre d'exemples les machines soufflantes construites par les ateliers de la *Société Gutehoffnung*. Un type à un seul cylindre, marchant à 100 tours, aspire 500 mètres cubes d'air par minute et les comprime à 0,4 kg. Quand la pression atteint 0,7 kg. le volume aspiré est seulement de 300 mètres cubes. La puissance de la machine motrice est de 500 chevaux-vapeur.

La même maison a construit une machine plus puissante aspirant jusqu'à 1 000 mètres cubes de vent par minute pour le comprimer à 0,5 kg. Si la pression s'élève à 0,7 kg., le volume aspiré se réduit à 700 mètres cubes. La puissance de la machine motrice est de 1 000 chevaux-vapeur.

Quand on rapporte la puissance motrice à 1 mètre cube de vent aspiré et comprimé à la pression de 1 kilogramme, on trouve que pour les différentes machines, qu'elles marchent à 12 tours ou à plus

de 100 tours, l'énergie mécanique dépensée varie de 150 à 200 kilogrammètres par seconde, ce qui correspond à une puissance mécanique de 2 à 2,8 chevaux-vapeur. C'est ainsi que la machine de Seraing de 1873 donne 2,1 chevaux-vapeur, et celle de 1 000 chevaux de Seraing 2,0 chevaux par mètre cube aspiré et comprimé à 1 kilogrammètre.

C. — Travail mécanique des métaux

Dans le travail mécanique des métaux, la puissance mécanique nécessaire pour actionner les marteaux-pilons destinés au forgeage des grosses pièces, les laminoirs à rails, à tôles, à blindages, est encore beaucoup plus grande.

Le soulèvement à 6 mètres de hauteur d'un marteau de 100 tonnes, représente un travail de 600 000 kilogrammètres, et si la levée doit être faite en trois secondes la puissance motrice nécessaire atteint 2 700 chevaux-vapeur. Les presses à forger représentent des consommations de travail tout à fait comparables. Une presse susceptible de donner une pression de 6 000 tonnes absorbe 160 000 kilogrammètres pour réduire l'épaisseur d'un lingot de 0,02 m.

Les dimensions des machines des laminoirs sont uniquement déterminées par la pratique. Dans certains cas les frottements absorbent 50 p. 100 de la puissance totale, et l'effet utile se trouve ainsi considérablement réduit. Voici en moyenne, la puissance motrice des diverses sortes de laminoirs :

Travail du fer soudé : train dégrossisseur des blooms, cage soudant les paquets .	en duo 30 chevaux-vapeur. en trio 50-80 —
Profilage des fers ordinaires moyens, 75 tours.	en duo 75-100
Laminoir à petits fers, 400 tours	en trio 400-500
Laminoir à tôles minces, 40 tours. . . .	en duo 20-30
Laminoir à tôles moyennes de chaudières.	en trio 100-200
Train réversible à tôles, sans volant. . .	en duo 600-800 —
Train à rails à travail rapide	en trio 600-800 —
Train à rails à travail rapide réversible .	en duo 1000-2000 chev.-vap.
Laminoir à poutrelles, réversible	en duo 3000-5000 —
Laminoirs à grosses tôles et à blindages, réversibles	en duo 2000-10 000 —

II. — Production de l'énergie mécanique.

a) Machines hydrauliques. — La production de l'énergie mécanique est en quelque sorte un intermédiaire nécessaire pour l'utilisation de l'énergie concentrée dans les réservoirs naturels.

S'agit-il de capter l'énergie potentielle de l'eau des montagnes ou des cours d'eau, on la transforme en énergie mécanique à l'aide de roues et de turbines hydrauliques. Quelle que soit la hauteur de chute, il existe des turbines pour en tirer parti. Les névés et des glaciers des Alpes offrent encore aujourd'hui des réservoirs d'énergie inépuisables, et un grand nombre des torrents, captés dans des conduites, viennent céder leur énergie aux turbines, actionnant directement des machines dynamos.

La plupart des usines métallurgiques qui préparent les métaux communs, tels que le fer, le cuivre, le plomb, le zinc, ne cherchent qu'exceptionnellement à utiliser l'énergie motrice des cours d'eau. La question dominante est de recevoir les matières premières à aussi bon compte que possible, et de ne pas trop grever de frais de transports les produits dont la valeur commerciale est relativement faible. Aussi est-ce une industrie spéciale qui s'est récemment installée sur les chutes d'eau; les produits qu'elle livre sont chers, exigent peu de matières premières, et ne peuvent être obtenus que par dissociation à température élevée ou par électrolyse.

Dans cette industrie rentrent la fabrication du carbure de calcium, de l'aluminium, la production des métaux purs destinés à la fabrication de certains aciers spéciaux, par exemple les ferrosiliciums, les ferrobores, les ferrotungstènes, le chrome, le manganèse, etc., et l'affinage de certains métaux tels que le cuivre.

En France, la statistique du service agricole constate que, dans les onze départements situés entre les Alpes et le Rhône, le nombre des usines aménagées ou en cours d'aménagement en 1899, comprenait 8 960 usines de moins de 200 chevaux représentant une puissance totale de 113 000 chevaux, et 58 usines de plus de 200 chevaux, représentant ensemble une puissance de 203 000 chevaux.

Parmi ces dernières, plusieurs utilisent jusqu'à 10 000 chevaux.

Il semble d'ailleurs que pour toute la région du Sud-Est la puis-

sance hydraulique totale puisse être estimée à plus de 5 millions de chevaux, représentant encore 3 millions de chevaux au moment de l'étiage.

On ne trouve plus guère d'usines à fer utilisant les cours d'eau comme force motrice, que dans certains pays où la métallurgie se fait encore au bois, par exemple en Suède, et en Russie dans l'Oural. En France l'usine d'Allevard, qui produit des fers marchands, a encore certains laminoirs actionnés directement par des roues hydrauliques, et la grande usine de Terni, en Italie, capte l'énergie d'une chute de 2 000 à 3 000 chevaux.

b) Machines a vapeur. — En dehors de ces usines qui constituent maintenant des cas exceptionnels, l'énergie mécanique est produite soit par des machines à vapeur, soit par des machines à gaz.

Dans les usines qui dénaturent la fonte ou les vieux fers du commerce pour les transformer en produits finis, certains fours d'affinage, de soudage et de réchauffage, laissent échapper des produits gazeux à haute température — souvent 1 000° à 1 400°, — dont on peut facilement recueillir une partie de la chaleur sensible par passage des fumées sous des chaudières. C'est ainsi que les fours à puddler sont en général tous suivis de chaudières à vapeur. Dans les ateliers qui laminent des fers marchands ordinaires la vapeur produite par la chaleur perdue des fours est généralement suffisante pour actionner toutes les machines des trains de laminoirs.

Pour les machines très puissantes développant plusieurs milliers de chevaux-vapeur, on a recours à des batteries de chaudières auxiliaires directement chauffées par des combustibles spéciaux.

Dans le cas où la puissance élastique de la vapeur d'eau intervient comme transformation intermédiaire entre l'énergie chimique des combustibles et l'énergie mécanique produite, celle-ci représente à peine 10 p. 100 de l'énergie totale produite par la combustion.

Le bilan de l'énergie chimique dépensée, supposée égale à 100, s'établit d'ailleurs approximativement comme suit :

Perte à la combustion	20-25	p. 100
Perte dans la vaporisation	50-60	—
Perte à la machine motrice	15-10	—
Énergie mécanique recueillie	10	—

c) Moteurs a gaz. — Une autre source d'énergie est utilisée depuis longtemps déjà pour la production de l'énergie mécanique; il s'agit des gaz qui s'échappent du gueulard des hauts fourneaux C'est là un produit accessoire et obligé de la fabrication de la fonte, produit riche en oxyde de carbone, susceptible de dégager de la chaleur en brûlant par l'air; autrement dit c'est une source d'énergie chimique.

La combustion de ce gaz, pratiquée sous des chaudières, vaporise l'eau, et, par l'intermédiaire de l'énergie élastique de la vapeur, elle donne de l'énergie mécanique avec un rendement plus bas encore que celui indiqué précédemment. L'utilisation directe de l'énergie chimique du gaz a récemment permis d'augmenter de plus du double le rendement en énergie mécanique.

Introduit avec de l'air, sous le piston d'un cylindre de machine, l'oxyde de carbone détone avec l'oxygène de l'air, et l'énergie élastique des gaz chauffés par l'explosion se transforme immédiatement en énergie mécanique. Le rendement atteint ici et dépasse 20 p. 100 de la chaleur potentielle de l'oxyde de carbone.

On se rend compte de l'importance de cette source d'énergie en calculant la puissance mécanique qui peut résulter de l'utilisation des gaz d'un haut fourneau produisant 100 tonnes de fonte par vingt-quatre heures.

Par kilogramme de coke brûlé dans le haut fourneau, la quantité de gaz produite est en moyenne de 4,500 m^3 ce qui, pour le fourneau en question, correspond à 450000 mètres cubes de gaz en vingt-quatre heures, soit 18700 mètres cubes par heure.

Le chauffage de l'air destiné à l'alimentation du fourneau exige la combustion d'environ 40 p. 100 du gaz produit : il reste donc pour la force motrice encore 11 250 mètres cubes par heure.

L'expérience montre que la production d'un cheval-vapeur effectif correspond à une consommation d'environ 4,5 m^3 de gaz par heure. La puissance mécanique qui peut être utilisée en travail mécanique représente 2 200 à 2 800 chevaux-vapeur. Il y a lieu d'en déduire environ 800 chevaux nécessaires pour la machine soufflante et les divers services accessoires du haut fourneau.

On peut estimer que l'énergie mécanique produite représente plus de 20 p. 100 de l'énergie chimique empruntée au gaz.

III. — Transmission de l'énergie mécanique.

Très souvent, en métallurgie, la puissance mécanique produite est appliquée directement aux appareils qui la consomment ou la transforment. Tel est le cas pour les machines soufflantes dont les pistons soufflants sont sur le prolongement de la tige du piston moteur. Les machines de laminoirs sont aussi presque toujours directement attelées sur les cylindres.

Ce sont là des cas plutôt exceptionnels. Le plus souvent on a recours à des transmissions de force qui peuvent rentrer dans les catégories suivantes :

a) Transmissions mécaniques ;
b) Transmissions électriques ;
c) Transmissions par l'air comprimé ;
d) Transmissions par l'eau sous pression.

a) Transmissions mécaniques. — Les transmissions mécaniques étaient autrefois les seules en usage. On voyait encore, il y a quelques années, sur les districts miniers de Freiberg et du Hartz, en Allemagne, de longues perches de bois, fixées bout à bout, portées sur des chevalets à rouleaux, qui remplissaient l'office de bielles entre la roue hydraulique et la machine réceptrice.

Bien que les transmissions mécaniques soient assez rares dans les usines métallurgiques (en dehors des ateliers de finissage), on trouve quelquefois des câbles télédynamiques qui transportent la force motrice d'un atelier à un autre.

Parfois aussi, quand une machine commande à la fois deux trains de laminoirs, l'un des trains est directement actionné, tandis que l'autre reçoit la puissance mécanique par une courroie ou par un système de câbles.

b) Transmissions électriques. — L'emploi maintenant courant de l'électricité dans toutes les industries, a fait abandonner presque complètement les transmissions mécaniques. Une station centrale d'électricité distribue par des fils conducteurs la puissance motrice dans tous les points de l'usine où elle repasse à l'état d'énergie méca-

nique. Pour la manœuvre des grues, des ponts roulants, des monte-charges, pour les chargeurs automatiques des fours, pour le transport des poches de coulée sur rails, c'est maintenant presque toujours par la transformation intermédiaire en énergie électrique, que la force motrice produite en un point se distribue dans tous les ateliers.

c) Transmissions par l'air comprimé. — L'intervention de l'air comprimé pour le transport de l'énergie, qui joue un rôle si important dans l'exploitation des mines, n'intervient qu'accessoirement dans les ateliers métallurgiques. Ce fluide agit par sa puissance élastique; il convient surtout pour projeter très vivement en avant un marteau ou un burin, autrement dit pour créer de la force vive destinée à produire un choc.

Une de ses principales applications est la mise en action des burins mécaniques, dont l'emploi tend à se généraliser dans l'ébarbage des pièces d'acier moulé. En général, pour éviter des canalisations de tuyaux coûteuses, les compresseurs d'air sont installés dans l'atelier qui utilise l'air comprimé ou dans son voisinage immédiat.

d) Transmissions par l'eau sous pression. — Avant que les applications de l'électricité n'aient pris le développement qu'on constate aujourd'hui, le transport de l'énergie par l'eau sous pression a rendu les plus grands services, surtout dans les forges et les aciéries.

Beaucoup d'usines possèdent encore des installations hydrauliques fort bien combinées, qui se prêtent particulièrement à la manutention des appareils et des produits métallurgiques. On peut citer comme exemple la fabrication des tubes et des obus à l'usine de Montbard (Côte-d'Or) où toutes les opérations d'emboutissage sont faites à la presse hydraulique.

Le principe de l'utilisation de l'eau sous pression consiste presque toujours dans la création et l'entretien d'un réservoir d'énergie qui porte le nom d'*accumulateur hydraulique*.

C'est une sorte de magasin d'énergie dont les arrivages sont à peu près constants, et qui peut débiter cette énergie accumulée dans un temps très court. La figure 32 montre la coupe verticale d'un accumulateur à eau sous pression. Dans le cylindre ou pot-de-presse C,

se meut un piston plongeur P sur lequel repose un croisillon A renforcé par des consoles B; à ce croisillon est suspendu une grande caisse annulaire en tôle D par des tringles de fer EE. La caisse est chargée de ferrailles ou de saumons de fonte, de manière à représenter un poids déterminé. Le piston est guidé par des rails verticaux G, fixés sur des poteaux verticaux en bois H. Les blocs de bois KK sont destinés à supporter la caisse de l'appareil quand celui-ci est au repos.

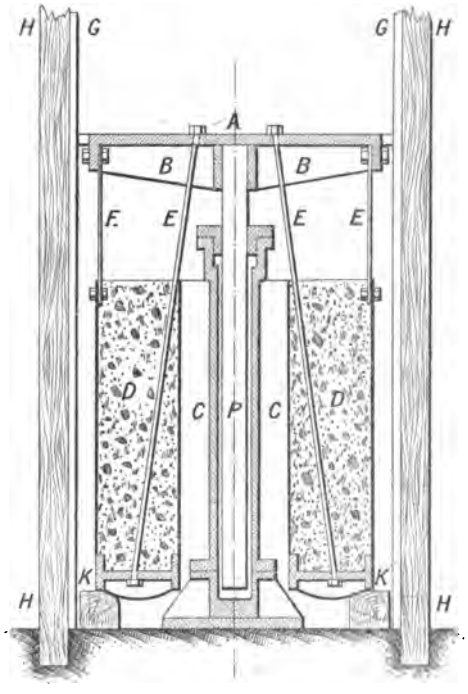

Fig. 32. — Accumulateur à eau sous pression.

L'eau sous pression est un déplorable transporteur d'énergie, quand on l'applique à la production d'un travail mécanique régulier et constant. Quand il s'agit au contraire, à des intervalles plus ou moins grands, de produire un travail mécanique considérable en peu de temps, ce qu'on peut appeler des *coups de collier*, l'eau sous pression est le meilleur transporteur d'énergie.

Les appareils qui interviennent dans la création et dans la dépense de cette énergie doivent être établis avec le plus grand soin, car sous une pression comprise entre 50 et 400 kilogrammes par centimètre carré, la plus petite fuite entraîne des pertes d'énergie considérables. Un litre d'eau à 400 kilogrammes représente une énergie disponible de 4 000 kilogrammètres.

La plupart des métaux ne peuvent résister à de telles pressions ; déjà au-dessus de 50 kilogrammes, la fonte est traversée facilement par l'eau, et, dans l'établissement des appareils et des tuyaux, on est obligé d'employer des alliages très compacts et très serrés, tels que certains aciers spéciaux au chrome et certains bronzes.

Les robinets pointeaux qui donnent admission à l'eau dans les

appareils récepteurs sont à surveiller avec le plus grand soin, et, pour éviter leur usure, il convient de se servir d'eau très pure. On empêche son gel en hiver, en lui ajoutant une certaine quantité de glycérine qui abaisse son point de solidification.

Un transport d'énergie par l'eau sous pression suppose ainsi trois sortes d'appareils, réunis les uns aux autres par des canalisations :

1° Les pompes de compression ;

2° Les accumulateurs ;

3° Les récepteurs hydrauliques.

Il n'y a pas lieu d'examiner ici les pompes de compression, il suffit d'étudier les accumulateurs et les récepteurs.

Un *accumulateur* se compose essentiellement d'un cylindre vertical dans lequel se meut un piston plongeur, dont la tête est chargée de poids. Le cylindre est en relation, d'une part avec les pompes par un tuyau, d'autre part avec les récepteurs par une canalisation plus ou moins compliquée. La garniture du plongeur consiste en une série de cuirs emboutis ou dans des presse-étoupes spéciaux.

Il est facile de calculer l'énergie potentielle emmagasinée dans un accumulateur.

Soit :

S la section du plongeur, en mètres carrés ;

P le poids total du plongeur et de sa charge, en kilogrammes ;

h la course du plongeur en mètres.

La pression par mètre carré de section du plongeur est en kilogrammes :

$$\frac{P}{S}$$

et par centimètre carré, également en kilogrammes :

$$p = \frac{P}{10\,000 \times S} \text{ (pression proprement dite).}$$

Pour soulever le plongeur à la hauteur h, le travail nécessaire s'exprime en kilogrammètres par le produit

$$Ph.$$

On peut également écrire :

$$Ph = 10\,000\, p \times hS.$$

C'est-à-dire que le *travail en kilogrammètres emmagasiné par l'accumulateur est égal au produit de la pression par mètre carré en kilogrammes par le volume du piston plongeur en mètres cubes.*

Les pompes travaillent d'une manière continue à soulever le piston plongeur. Quand celui-ci est à l'extrémité de sa course, il soulève un taquet en relation avec l'admission de la vapeur à la machine motrice ; celle-ci s'arrête. Elle reprend sa marche dès que le piston commence à descendre.

Les *récepteurs hydrauliques* sont formés d'un pot de presse muni d'un piston plongeur. C'est le cas dans les monte-charges hydrauliques et dans les ascenseurs. Quand on admet l'eau dans le pot de presse, le plongeur se soulève ; il redescend par son propre poids dès qu'on évacue l'eau au dehors.

De nombreuses applications sont basées sur une telle disposition. C'est ainsi qu'on fait le chargement des lingots dans les fours, en les soulevant sur une petite table qui bascule à la hauteur de la porte du four, et laissant glisser les lingots qui s'enfournent naturellement. On se sert aussi souvent d'un piston hydraulique agissant sur une chaîne munie à son extrémité d'une tenaille de défournement ; l'ensemble de l'appareil porte le nom de *tireuse hydraulique*.

Le démoulage des lingots d'acier s'effectue également d'une manière très simple. La lingotière, debout sur un chariot, passe sous un pont roulant qui la saisit par les oreilles, tandis que la tige d'un piston hydraulique vient appuyer sur la tête du lingot qui reste ainsi debout sur le vagonnet, sans avoir besoin d'être chargé à nouveau.

Dans la fabrication de l'acier par les procédés au convertisseur Bessemer ou Thomas, tous les mouvements sont réglés par des pistons hydrauliques, dont les admissions sont commandées par des leviers concentrés en un point. Un seul homme effectue toutes les manœuvres et règle absolument à sa volonté les vitesses de tous les mouvements.

Il faut encore citer l'application de l'eau sous pression aux grues, et particulièrement aux grues de démoulage des lingots, au soulèvement des tables de laminoirs, à certaines tenailles défourneuses fonctionnant aux aciéries de Saint-Étienne, etc.

C'est surtout dans les presses à emboutir qu'intervient très effica-

cement l'utilisation de l'eau sous pression ; mais quand il s'agit de presses puissantes destinées au forgeage, à l'emboutissage de grosses pièces ou au gabariage des blindages, on a recours à des dispositions spéciales.

Il est en effet difficile et coûteux d'établir des canalisations d'eau au-dessus d'une pression de 100 kilogrammes par centimètre carré. Quand, avec cette pression, les pots de presse et les plongeurs doivent avoir des dimensions trop grandes, on a recours à un jeu de pompes supplémentaire, installé au voisinage de la presse, et spécial pour celle-ci. La tuyauterie est courte, elle est de faible diamètre, et on peut alors sans inconvénient porter la pression dans le pot de presse jusqu'à 400 kilogrammes par centimètre carré. Pour éviter une consommation inutile de l'eau à une telle pression, la presse est également en relation avec un accumulateur, destiné à produire les grands mouvements du piston à vide et à donner un premier serrage à la pièce. Ce n'est qu'à ce moment qu'intervient le jeu de pompes auxiliaire qui porte alors la pression à la grandeur voulue.

CHAPITRE X

ÉNERGIE THERMIQUE

GÉNÉRALITÉS

Les transformations qui s'effectuent dans un système en équilibre ont pour effet, au point de vue de l'énergie thermique, d'agir sur l'entropie du système et de faire ainsi varier la chaleur compensée. Dans les systèmes hors d'équilibre, les transformations mettent en même temps en jeu de la chaleur non compensée, qui se manifeste à l'extérieur du système, et qui est utilisable pour la production d'un *travail effectif*.

Dans la métallurgie on cherche surtout à obtenir de l'énergie thermique disponible, de la chaleur utilisable dans les opérations qu'on se propose d'effectuer. C'est donc aux transformations irréversibles que donnent les systèmes hors d'équilibre, qu'on a recours pour la production de la chaleur.

Quelquefois on utilise des transformations d'énergie élastique ou d'énergie mécanique. Pour obtenir de hautes températures on peut partir de l'énergie électrique ; mais, dans la plupart des cas, la chaleur résulte de véritables réactions chimiques, irréversibles, qui transforment l'énergie potentielle chimique en énergie thermique. Tel est le cas, par exemple, dans la combustion des divers combustibles, où la production de la chaleur résulte de l'oxydation de certains éléments formés surtout de carbone et d'oxygène.

On peut affecter la chaleur produite à une infinité d'usages, en la transformant soit en énergie élastique, soit en énergie mécanique, soit en énergie électrique. Il n'y a pas lieu de s'occuper ici d'une question si générale, il suffit d'étudier les applications de l'énergie thermique dans les principales opérations métallurgiques.

I. — Principaux usages de la chaleur en métallurgie.

Les procédés métallurgiques, dits *de la voie ignée*, supposent tous la production d'une température élevée. Ils utilisent et ils consomment des quantités de chaleur plus ou moins grandes, pour porter les matières à traiter à la température voulue. Celle-ci est variable avec les opérations à effectuer ; pour fondre le plomb il suffit de le chauffer à la température de 325°, la plupart des autres métaux ne fondent qu'à des températures beaucoup plus élevées, par exemple le cuivre à 1060° et le fer à près de 1600°.

Qu'il s'agisse de la fusion des métaux ou simplement de leur déformation par des procédés mécaniques, il faut avoir à sa disposition des sources d'énergie thermique dont la température et le débit soient suffisants pour que l'opération métallurgique puisse être effectuée. Les mêmes conditions s'imposent quand on veut produire certaines réactions, telles que les dissociations, les réductions, les oxydations, etc.

Les emplois de la chaleur en métallurgie sont très variés ; on peut les classer en trois catégories principales qui sont :

A) Modifications de la forme des métaux et de leur constitution physique ;

B) Changements d'état ;

C) Production de certaines réactions.

A. — Modifications de la forme des métaux et de leur constitution physique

Pour fabriquer ses fers et leur donner la forme voulue, le maréchal-ferrant chauffe des barres dans le foyer de sa forge. De même, avant de soumettre les paquets de fers bruts ou les lingots d'acier au choc du marteau-pilon, à l'action de la presse ou à celle du laminoir, on les passe dans des fours où ils sont maintenus jusqu'à ce que la température nécessaire soit atteinte. C'est l'opération désignée sous le nom de *réchauffage* qui précède toujours le travail mécanique des alliages et des métaux.

Le zinc ne peut se laminer qu'entre 200° et 300°. Le soudage

des paquets de fer exige plus de 1200°, le réchauffage des lingots fondus ne dépasse guère la température de 1000°.

D'après les expériences de Grüner[1], un kilogramme de fer absorbe pour s'échauffer aux températures suivantes :

950° (rouge cerise)	167 calories.
1200° (rouge orange passant au blanc).	211,6 —
1100° (rouge orange)	194 —

Cette chaleur ainsi utilisée ne représente qu'une faible proportion de la chaleur totale dépensée ; généralement le rendement est inférieur à 10 p. 100.

La nécessité de ne soumettre au travail mécanique que des pièces de fer préalablement chauffées résulte de l'énergie élastique que les métaux possèdent à froid. Pour les déformer, il faut d'abord vaincre cette énergie, et, ce n'est qu'à partir de ce moment, que les allongements et les déformations deviennent permanents.

Si l'on soumet un lingot froid à l'action d'une presse, une partie du travail de celle-ci est employée à produire la déformation élastique. Le travail en plus intervient seul pour la déformation permanente. A chaque coup de presse, il y a ainsi une très notable quantité de travail tout à fait perdue. De plus, si l'on se reporte aux courbes d'allongement des barrettes de traction, on voit qu'à chaque coup de presse, le travail que peut absorber le métal diminue, et, au bout d'un certain nombre de coups, la destruction totale de l'énergie du lingot amène d'abord des tensions internes, puis la rupture. La pièce se crique et devient souvent inutilisable. C'est là un effet d'*écrouissage*.

On évite ces inconvénients en chauffant préalablement la pièce à une température supérieure à celle qui produit la disparition de la limite élastique. A ce moment, le travail mécanique ne rencontre plus la résistance de l'énergie élastique, et la déformation se fait facilement. De plus, à cette température, le mouvement relatif des molécules du métal s'effectue beaucoup plus aisément, et la déformation, faite avec le soin voulu, ne développe plus les tensions si dangereuses du métal travaillé à froid.

Un tel écrouissage se manifeste d'ailleurs dans les pièces laminées

[1] *Ann. des Mines*, 7e série, t. IV (1873).

trop froides aux dernières passes entre les cylindres des laminoirs. Pour le faire disparaître, il suffit de réchauffer la pièce jusqu'à une certaine température variable suivant la composition des aciers.

Les chaleurs d'échauffement indiquées par Grüner coïncident bien avec celles déterminées plus récemment. Voici les nombres donnés par Pionchon pour les chaleurs d'échauffement du fer et du nickel, de 0 à 1000°, sous le poids de 1 kilogramme.

TEMPÉRATURES	CHALEURS D'ÉCHAUFFEMENT		TEMPÉRATURES	CHALEURS D'ÉCHAUFFEMENT	
	du fer.	du nickel.		du fer.	du nickel.
100°	11,0	11,0	600°	87,5	78,5
200°	22,5	22,5	700°	111,5	92,5
300°	36,5	42,0	800°	137,0	107,0
400°	51,5	52,0	900°	157,5	123,0
500°	68,5	65,5	1 000°	179,0	138,5

Pour élever à la même température 1 kilogramme de fer et 1 kilogramme de nickel, il faut une quantité de chaleur plus grande pour le fer que pour le nickel.

B. — Changements d'état

Pour séparer les métaux d'avec les gangues qui les accompagnent, il est indispensable d'avoir recours soit à la fusion ou à la volatilisation dans les méthodes par voie sèche, soit à la dissolution et à la précipitation dans les méthodes par voie humide. Rarement il s'agit d'une fusion simple ou de la volatilisation d'un élément déjà existant; des réactions chimiques plus ou moins complexes provoquent ou accompagnent ces changements d'état.

On peut prendre comme exemple la réduction et la fusion des minerais oxydés, tels que tous les minerais de fer et certains minerais de cuivre, de plomb, de nickel. Pour fondre l'ensemble du métal et des gangues, qui, une fois fondus, se séparent par différence de densité, il faut fournir d'importantes quantités de chaleur.

Fusion. — La fusion simple se rencontre dans ce qu'on appelle la *seconde fusion* des fontes destinées aux moulages. Certains pro-

cédés de fabrication de l'acier fondu, l'acier au creuset par exemple, peuvent être également considérés comme fusion simple, il en est de même de la fabrication de presque tous les alliages fondus au creuset.

La quantité de chaleur absorbée par la fusion d'un métal ou d'une scorie comprend trois termes :

a) L'échauffement de la matière solide jusqu'au point de fusion t_1;
b) La chaleur de fusion ;
c) L'échauffement de la matière fondue jusqu'à la température t_2.

De nombreuses déterminations ont été faites sur les chaleurs totales de fusion des fontes et surtout sur celles des laitiers. Les chiffres varient beaucoup avec la composition chimique ; ils sont plus élevés pour les fontes grises que les fontes blanches. A leur sortie du haut fourneau, Grüner admet que les fontes tiennent environ 300 calories par kilogramme ; ce nombre est moins fort au moment où commence la solidification.

D'après Grüner, la chaleur totale de fusion des fontes grises est voisine de 245 calories ; celle des fontes blanche de 225. La chaleur latente de fusion est comprise entre 25 et 35 calories.

La chaleur totale de fusion des laitiers de haut fourneau est beaucoup plus grande ; elle atteint souvent 1,6 de la chaleur totale de la fonte et dépasse 400 calories par kilogramme. La chaleur latente de fusion serait d'environ 50 calories.

Voici les chaleurs latentes de quelques corps pour passer de l'état solide à l'état liquide, par kilogramme :

Eau (H^2O)	79c,0	Plomb (Pb). . . .	5c,13
Soufre (S).	9c,35	Zinc (Zn).	28c,0
Zinc (Zn).	28c,0	Platine (Pt). . . .	27c,2

Les chaleurs latentes de fusion sont précédées du signe + parce qu'elles représentent des chaleurs absorbées.

Volatilisation. — Les changements d'état par volatilisation sont utilisés dans la fabrication de certains métaux tels que le mercure, le zinc, l'antimoine et surtout dans la gazéification de certains corps tels que l'eau, l'anhydride carbonique, et les gaz sulfureux.

Dans les minerais de mercure, le métal est ordinairement soit à

l'état de métal non combiné, soit à l'état de sulfure ; il est déplacé par la chaux de ses combinaisons, et distille rapidement à la température de 357°, qui correspond à son point d'ébullition à la pression atmosphérique. De même l'oxyde de zinc, réduit par le charbon, donne du zinc volatil qui se sépare et qu'on condense à l'état liquide entre 450° et 500°. Le sulfure d'antimoine, calciné dans certaines conditions en présence de l'air, se transforme en oxyde volatil qui se dégage et se dépose à l'état de poussière blanche.

La quantité de chaleur absorbée par ces opérations et effectivement utilisée comprend :

a) La quantité de chaleur nécessaire pour porter le minerai à la température de volatilisation t_1 ;

b) La chaleur de volatilisation ;

c) La chaleur nécessaire pour élever de t_1 à t_2 l'ensemble des gangues et la vapeur du métal et de ses composés ;

d) Les chaleurs dégagées ou absorbées par les réactions chimiques qui se produisent aux cours des opérations.

On peut déterminer quelquefois chacun de ces termes, et calculer la quantité de chaleur utilisée.

Quelques exemples de chaleur latente de volatilisation sont indiqués ci-après :

De l'état liquide.		De l'état solide.	
Eau (H^2O)	53c,6	Anhydride carbonique (CO^2)	13c,9
Anhydride sulfureux (SO^2).	9c,75	Anhydride sulfurique (SO^3)	14c,70

Ces quantités de chaleur se rapportent à un kilogramme.

C. — Production de certaines réactions

Parmi les réactions que peut produire la chaleur, beaucoup sont employées en métallurgie ; on peut citer par exemple les dissociations qui s'appliquent à des systèmes en équilibre, les oxydations, les réductions, etc..., qui sont au contraire des réactions complètes et irréversibles. Les affinités des corps varient d'ailleurs avec la température, et l'on profite souvent de ces changements pour enlever aux métaux certaines impuretés qu'ils contiennent, autrement dit pour les affiner.

Il sera d'abord question des réactions irréversibles.

a) *Réactions irréversibles.*

Grillage. — Les opérations de grillage sont pratiquées surtout sur les minerais sulfurés, en particulier sur les pyrites cuivreuses, sur la galène (PbS), la blende (ZnS) et les minerais d'argent complexes tenant l'argent à l'état de sulfure, à l'état de sulfo-arséniures et de sulfo-antimoniures.

Les réactions sont très variables suivant la température ; souvent les minerais riches en soufre sont grillés sans addition de combustible. L'oxydation du soufre et celle du métal dégagent une quantité de chaleur suffisante pour maintenir la température de combustion, même en présence des gangues qui absorbent une notable quantité de chaleur.

Suivant la manière dont l'opération est conduite, le soufre se transforme en anhydrique sulfureux (SO^2) ou en anhydride sulfurique (SO^3). Ce dernier corps se combine avec les oxydes métalliques déjà formés et donne lieu à des sulfates. Si les minerais sont calcaires, une grande partie du soufre donne du sulfate de calcium indécomposable par la chaleur.

L'arsenic et l'antimoine se transforment partiellement en anhydride arsénieux (As^2O^3) et en anhydrique antimonieux (Sb^2O^3) ; mais en même temps il se forme des antimoniates et des arséniates indécomposables par la chaleur. Une partie de l'arsenic est également volatilisée à l'état de sulfure (As^2S^3), surtout quand le minerai est riche en pyrite de fer (FeS^2).

Dans le traitement des minerais d'antimoine, on cherche à extraire l'oxyde antimonieux par grillage volatilisant. Bien que cet oxyde se produise et commence à se volatiliser à basse température, comme son point d'ébullition est supérieur à 900°, l'opération du grillage doit être faite à une température voisine de 1000°.

Réductions. — Le traitement des minerais où les métaux sont à l'état d'oxydes, de carbonates ou de silicates, débute généralement par une fusion réductive. A température suffisamment élevée, tous les oxydes métalliques sont réduits par le charbon. Pour les uns la réduction a lieu à basse température, par exemple pour le plomb, l'argent, l'antimoine, le cuivre, le nickel. D'autres, tels que le fer,

le manganèse exigent des températures de 800 à 1 000° ; enfin, certains oxydes ne se réduisent qu'au-dessus de 2000°, et, pour en retirer le métal, il faut les fondre à la température du four électrique.

Les principaux réducteurs en usage dans la métallurgie par voie sèche sont l'oxyde de carbone, le carbone, l'hydrogène, les sulfures métalliques.

L'oxyde de carbone réduit un grand nombre d'oxydes métalliques à basse température. Son action sur l'oxyde ferrique commence dès 200°; elle s'accélère surtout à 400°, mais elle est limitée par l'action de l'anhydride carbonique sur le fer réduit ou sur l'oxyde ferreux. Les réactions qui donnent lieu à la réduction sont en effet réversibles, et on peut les écrire :

$$\overset{G}{CO} + \overset{S}{Fe^2O^3} \rightleftarrows \overset{G}{CO^2} + \overset{S}{2FeO}$$

$$\overset{G}{3CO} + \overset{S}{Fe^2O^3} \rightleftarrows \overset{G}{CO^2} + \overset{S}{2Fe.}$$

Jusque vers 700°, l'oxyde ferrique n'est réduit qu'à l'état d'oxyde ferreux, et il faut atteindre 800° à 900° pour que la réduction à l'état de fer métallique soit complète.

Par suite même de la réduction de l'oxyde ferrique, la phase gazeuse contient à la fois de l'oxyde de carbone et de l'anhydride carbonique. Plus la température est élevée et plus il est nécessaire que cette phase soit riche en oxyde de carbone, pour que la réduction puisse se faire. D'après les expériences de L. Bell, l'état d'équilibre est atteint pour les proportions suivantes en volume :

TEMPÉRATURES	OXYDE de carbone.	ANHYDRIDE carbonique.
Blanc (1 300°)	90	10
Rouge vif (1 000°)	68	32
Rouge sombre (700°)	40	60

Vers 900°, des volumes égaux d'oxyde de carbone et d'anhydride carbonique réduisent l'oxyde ferrique seulement à l'état d'oxyde ferreux. Le fer n'est obtenu à cette température qu'avec une phase

gazeuse tenant deux volumes d'oxyde de carbone pour un volume d'anhydride carbonique.

L'oxyde de carbone semble présenter, d'après ce qui précède, une puissance réductrice particulièrement grande aux températures peu élevées, vers 500°, tandis qu'aux hautes températures, il est sans action sur les oxydes. C'est en effet ce qu'on constate quand on le fait agir à diverses températures sur des oxydes de fer, de nickel, de cobalt. Ce dernier est de beaucoup le plus réductible et l'oxyde de nickel se place, à ce point de vue, entre l'oxyde de cobalt et l'oxyde de fer.

Les expériences de Boudouard montrent qu'à 450°, l'action de l'oxyde de carbone est complète, d'où résulte la transformation à peu près totale de ce gaz en anhydride carbonique. Aux températures supérieures, elle est au contraire limitée. A 650°, elle s'arrête lorsque la teneur en anhydride carbonique s'élève à 61 p. 100, et, à 800°, la limite de transformation est atteinte pour la teneur de 7 p. 100 en anhydride carbonique.

Aux températures élevées, le carbone a un pouvoir réducteur beaucoup plus grand que celui de l'oxyde de carbone. Avec l'oxyde ferrique, la réaction commence dès 400°, mais elle est lente à cette température et l'affinité maxima du carbone pour l'oxygène paraît se manifester vers la température de 1 200° (rouge blanc). Même à cette température, les silicates ferreux acides ne sont pas réduits, et les silicates basiques, partiellement réduits, sont ramenés à l'état de SiO^3Fe. Il suffit d'ailleurs d'une addition de magnésie ou de chaux pour que l'oxyde ferreux soit mis en liberté et puisse alors être réduit.

Le plomb, l'antimoine se séparent de l'oxygène en présence du charbon vers 650 à 700°, à l'état fondu. L'oxyde de zinc, mêlé à du charbon en poudre, se transforme sans fondre en zinc volatil au-dessus de 950°. Tous les oxydes des métalloïdes, tous les oxydes métalliques sont réduits par le charbon, sauf la magnésie. Les métaux ainsi obtenus ne sont pas purs ; ils sont entièrement ou partiellement à l'état de carbures. C'est par ce procédé qu'on fabrique les carbures de silicium, de calcium, d'aluminium, de manganèse, etc...

L'action de l'hydrogène est plus rapide en général aux basses tem-

pératures que celle de l'oxyde de carbone. Elle commence dès 200° sur l'oxyde ferrique, mais la réaction est réversible et la réduction limitée.

Il y a lieu de signaler l'action de l'hydrogène sur le carbonate de calcium. En présence de ce gaz, le carbonate de calcium qui ne se dissocie qu'à 800° en présence de l'air, se décompose dès la température de 430°. L'anhydride carbonique est réduit et se transforme partiellement en oxyde de carbone.

Enfin, le soufre joue un rôle important de réducteur dans la métallurgie du plomb et du cuivre ; avec le plomb, la réduction s'effectue à une température peu supérieure à celle de la fusion du métal ; il en est de même avec le cuivre. Les procédés métallurgiques, dits *procédés par réaction*, reposent précisément sur l'action des sulfures métalliques sur les oxydes, sulfates ou carbonates des mêmes métaux ou de métaux différents. Pour le plomb, les réactions s'expriment par les formules :

$$2\,\overset{S}{\overline{PbO}} + \overset{L}{\overline{PbS}} = 3\,\overset{L}{\overline{Pb}} + \overset{G}{\overline{SO^2}}$$
$$\overset{S}{\overline{PbSO^4}} + \overset{L}{\overline{PbS}} = 2\,\overset{L}{\overline{Pb}} + 2\,\overset{G}{\overline{SO^2}}.$$

Les oxydes de cuivre sont également réduits soit par le sulfure de cuivre, soit par le sulfure de fer.

$$2\,\overset{S}{\overline{Cu^2O}} + \overset{L}{\overline{Cu^2S}} = 6\,\overset{L}{\overline{Cu}} + \overset{G}{\overline{SO^2}}$$
$$3\,\overset{S}{\overline{Cu^2O}} + \overset{L}{\overline{FeS}} = 6\,\overset{L}{\overline{Cu}} + \overset{L}{\overline{FeO}} + \overset{G}{\overline{SO^2}}.$$

Ces réactions sont surtout faciles à obtenir avant la fusion complète des éléments, quand ceux-ci sont à peine à l'état pâteux.

Affinage des métaux. — Les métaux bruts obtenus par la fusion des minerais sont rarement assez purs pour être utilisés directement. Avant de les livrer au commerce, il est nécessaire de les *affiner*. L'*affinage* est une opération oxydante qui a pour effet de transformer les impuretés du métal en oxydes scorifiables qui s'éliminent dans le laitier. Le procédé ne peut par suite s'appliquer qu'aux impuretés qui présentent pour l'oxygène une affinité plus grande que le métal à traiter.

Il faut encore choisir certaines températures convenables, pour que

l'affinage puisse s'effectuer dans de bonnes conditions. L'affinité des métaux et des métalloïdes pour l'oxygène varie avec la température; elle varie également suivant la présence de certains autres corps.

Le phosphore, par exemple, s'oxyde facilement à l'air à la température ordinaire, et il présente certainement pour l'oxygène une affinité beaucoup plus grande que le charbon. L'inverse semble avoir lieu à haute température, car, dans l'affinage par le procédé Bessemer, le carbone contenu dans la fonte brûle à peu près entièrement avant que le phosphore ne s'oxyde. Bien plus, à haute température, le phosphore contenu dans le fer ne reste oxydé que s'il se trouve en présence d'une très grande quantité d'oxydes basiques, tels que la chaux ou l'oxyde ferrique.

Si l'on affine les fontes par l'air à des températures de 1 300 à 1 600°, l'expérience montre que le silicium brûle d'abord dans tous les cas, et que la combustion du carbone ne commence qu'à plus haute température et quand presque tout le silicium s'est déjà transformé en silice.

Quant à l'action de présence du troisième corps, elle se manifeste dans toutes les opérations d'affinage. Les éléments qui, par oxydation, donnent des oxydes acides susceptibles de se combiner aux oxydes basiques, s'éliminent facilement en présence de ces oxydes, c'est le cas pour le silicium, pour le phosphore; pour le manganèse, au contraire, le départ à l'état d'oxyde est beaucoup plus rapide en présence des oxydes acides tels que la silice. De là résulte que, suivant les éléments à éliminer, il y a lieu d'employer pour les matériaux réfractaires des fours, au contact du métal à affiner, soit des matériaux basiques, soit des matériaux acides.

Les variations qui se produisent dans l'affinité des éléments pour l'oxygène s'expliquent facilement comme on a pu le voir précédemment.

La chaleur dégagée par la combinaison varie avec la température, et, à la température t, on a la relation :

$$L_t = L_o + t\,(S_A - S_B).$$

$S_A - S_B$ représente la *somme algébrique des variations d'entropie des composants et de leurs produits dans l'intervalle des températures* o *et* t.

b) *Systèmes réversibles.*

Dissociations. — Un grand nombre de composés minéraux et la plupart des composés organiques sont décomposés par la chaleur à une température plus ou moins élevée. Quand cette décomposition se fait d'une manière réversible dans un système en équilibre, elle constitue ce qu'on appelle une *dissociation*. Elle s'applique à des sels minéraux à acide volatil, tels que certains carbonates, des sulfates, des nitrates, des chlorures, etc.; certains oxydes sont également décomposés.

Les travaux de Sainte-Claire Deville ont montré que ces phénomènes de dissociation sont tout à fait comparables à la formation et à la condensation des vapeurs. De plus, comme la dissociation de deux éléments commence bien au-dessous de la température que ces deux éléments donnent en se combinant, il en résulte que la combinaison ne peut jamais être complète à la température de formation.

La dissociation est une décomposition limitée, quand elle a lieu en vase clos. Elle s'arrête, lorsque, à une température déterminée, une certaine pression, résultant de la dissociation des éléments, est atteinte. Cette pression, pour laquelle il y a équilibre entre le composé restant et les éléments dissociés, est désignée sous le nom de *tension de dissociation*. Elle est tout à fait analogue à la tension maxima des vapeurs; et, à une température déterminée, la tension de dissociation est fixe et présente toujours la même valeur.

Parmi les dissociations qui interviennent en métallurgie, on peut citer celles des carbonates de calcium et de fer, ainsi que les décompositions des sulfates de fer, de cuivre, de zinc, d'argent. Un grand nombre de gaz et de vapeurs sont également dissociés par la chaleur et c'est là un fait qui joue un rôle très important dans la production de la chaleur par la combustion des combustibles.

1° **Dissociation du carbonate de calcium**. — Le carbonate de calcium, chauffé à l'air libre, se décompose en anhydride carbonique et en chaux vers la température de 800°. La décomposition est facilitée par un courant de gaz ou de vapeur d'eau; elle s'effectue alors à partir de 400°, mais elle n'est rapide et complète que vers 840°.

En vase clos la réaction est toute différente ; à chaque température il s'établit un équilibre bien déterminé où la pression du gaz carbonique correspond à la tension de dissociation du carbonate de calcium. Déjà, à 450°, le spath perd sa transparence, et le manomètre indique une faible pression.

Le système formé des deux constituants (CaO et CO^2) comprend trois phases, une phase gazeuse (CO^2) et deux phases solides (CaO et $CaCO^3$). Il est *monovariant*, et ses variations peuvent être représentées par une courbe donnant la tension de dissociation en fonction de la température.

D'après les expériences de H. Le Chatelier, les températures étant exprimées en degrés, et les tensions en millimètres de mercure, les tensions de dissociation mesurées sont les suivantes :

TEMPÉRATURES	TENSIONS de dissociations.	TEMPÉRATURES	TENSIONS de dissociations.
547.	27	745	289
610.	46	810	678
625.	56	865	1333
740.	255		

La courbe de dissociation, en partant de ces chiffres, est représentée sur la figure 33. Les températures sont comptées en abscisses, les pressions en ordonnées. Pour tous les états définis par un point situé à gauche de la courbe de dissociation AB, le carbonate reste indécomposé. Pour les points à droite de cette courbe, tout le carbonate est décomposé et il n'y a plus en présence que la chaux (CaO) et l'anhydride carbonique (CO^2). Un point sur la courbe AB correspond à l'état d'équilibre entre le carbonate, la chaux et l'anhydride carbonique.

A une température t_1, représentée par l'ordonnée t_1M, la dissociation est complète pour la pression correspondant au point N, il n'y a aucune dissociation pour la pression correspondant au point M, et, à la pression du point E, il y a équilibre entre le carbonate et les éléments dissociés.

La formule applicable à cette dissociation est celle qui porte le n° 24 *bis*, établie pour les systèmes monovariants à deux constituants :

$$\text{(24 bis)} \qquad \mathcal{L}_n p - A \int L \frac{dT}{T^2} = \text{constante.}$$

Généralement on ne peut pas intégrer, parce qu'on ne connaît pas L en fonction de T.

Si l'on différencie l'équation précédente, on obtient :

$$\text{(24)} \qquad \frac{dp}{dT} - AL\frac{p}{T^2} = 0.$$

T est la température absolue, p la tension de dissociation expri-

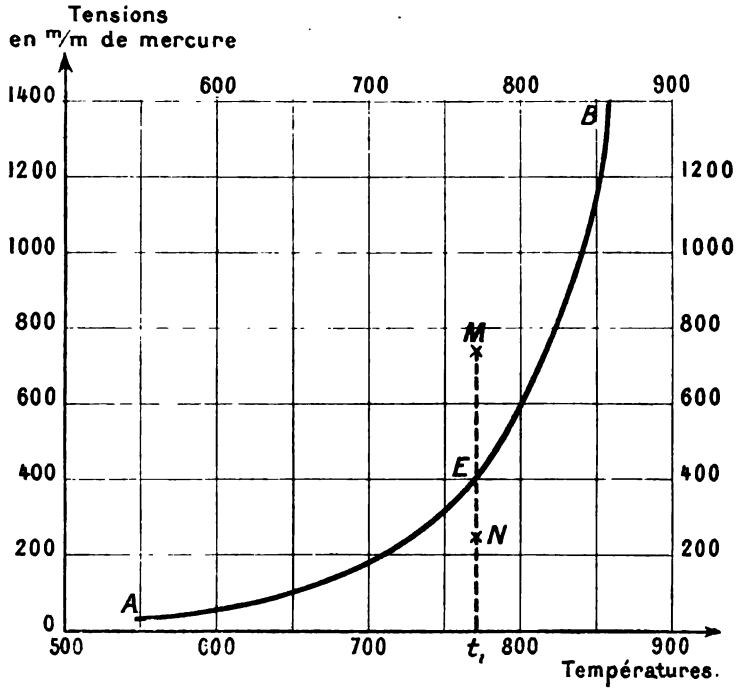

Fig. 33. — Courbe de dissociation du carbonate de calcium ($CaCO^3$).

mée en kilogrammes par mètre carré, — L la chaleur de dissociation de la molécule à la température T, et A une constante égale à 500°, quand l'unité de poids est le poids moléculaire.

Les mesures expérimentales ont permis de construire la courbe

des tensions de dissociation qui peut s'exprimer par la relation :

$$p = f(T).$$

Le coefficient angulaire des tangentes à cette courbe est précisément représenté par $\frac{dp}{dT}$, et il suffit de mener des tangentes et de déterminer leur coefficient angulaire pour obtenir la valeur de L à diverses températures.

Les chiffres indiqués pour la chaleur nécessaire à la dissociation du carbonate de calcium sont variables suivant les expérimentateurs. A la température ordinaire, Gruner l'estime à 37,3 cal. par molécule de carbonate ; Berthelot indique 1 016 calories absorbées dans la mise en liberté d'un kilogramme d'anhydride carbonique, ce qui correspond à 44,7 cal. par molécule de carbonate.

Également à la température ordinaire, H. Le Chatelier admet pour valeur de L le nombre 43,3 cal. Si l'on mène la tangente à la courbe des tensions de dissociation, au point correspondant à 800°, on trouve pour la valeur de L à cette température un nombre de 30 calories.

Il y a lieu de remarquer que, sur la courbe, les tensions de dissociation sont exprimées en millimètres de mercure. Pour déterminer le coefficient angulaire de la tangente, il faut, dans le quotient $\frac{dp}{dT}$, exprimer le numérateur en kilogrammes par mètre carré, et le dénominateur en degrés de température. Dans ces conditions, à la température de 800°, ce quotient $\frac{dp}{dT}$ est égal au nombre 106 ; d'autre part le produit $\frac{Ap}{T^2}$ est égal à 3,54, ce qui correspond bien à 30 calories pour L, d'après la relation 24.

On a montré précédemment que la dissociation du carbonate ferreux à l'air, qui a lieu également vers 800°, dégageait de la chaleur par suite de la transformation de l'oxyde ferreux en oxyde ferrique.

2° **Décomposition des sulfates**. — La dissociation des sulfates métalliques, qui joue un rôle important dans la métallurgie du cuivre et surtout dans celle de l'argent, a lieu à diverses températures. L'expérience montre que l'ordre de décomposition des différents sulfates, quand la température augmente progressivement, est le suivant :

1° Sulfate ferreux ; 2° sulfate de cuivre ; 3° sulfate de zinc ; 4° sulfate d'argent ; 5° sulfate de plomb (presque indécomposable).

Les températures correspondant aux décompositions sont approximativement à la pression ordinaire :

Sulfate ferreux	600°
Sulfate de cuivre	700°
Sulfate de zinc	800°
Sulfate d'argent	850-900°

On voit ainsi que l'on peut utiliser les différences de température de décomposition pour la séparation de certains métaux. Si l'on calcine le mélange de ces sulfates à une température convenable, ceux de fer, de cuivre et de zinc sont décomposés, et les métaux passent à l'état d'oxydes insolubles, tandis que l'argent et le plomb restent à l'état de sulfates, le premier en sulfate soluble, le second en sulfate insoluble.

Il suffit alors de lessiver le mélange calciné, par de l'eau légèrement sulfurique, pour dissoudre le sulfate d'argent, tandis que les autres métaux restent insolubles.

C'est en se basant sur le fait que le sulfate d'argent subsiste à la température de décomposition du sulfate de fer et du sulfate de cuivre, que *Ziervogel* a appliqué, en 1841, un procédé nouveau pour l'extraction de l'argent des mattes de cuivre du Mansfeld. Quand l'argent n'est pas en trop grande quantité, il suffit de griller avec précaution les mattes formées de cuivre, de fer et de soufre. L'anhydride sulfurique, dégagé par le grillage des sulfures de cuivre et de fer, forme du sulfate d'argent qui reste à l'état de sulfate, tandis que le fer et le cuivre passent à l'état de peroxydes. Une lixiviation à l'eau bouillante dissout tout le sulfate d'argent formé.

3° **Dissociation de l'anhydride carbonique.** — La dissociation de l'anhydride carbonique, sous l'action d'une température suffisamment élevée, a été montrée pour la première fois par H. Sainte-Claire Deville. Un courant très lent du gaz pur passait dans un tube de porcelaine, rempli de fragments de porcelaine et chauffé à 1300° environ. Les gaz sortant du tube étaient formés d'un mélange d'anhydride carbonique non dissocié, d'oxyde de carbone et d'oxygène, ces deux derniers éléments résultant de la dissociation.

Le système ainsi formé comprend une seule phase avec deux constituants; il est donc trivariant. La formule applicable dans ce cas est celle de van t'Hoff, qui s'écrit d'une manière générale :

$$N\mathcal{L}_n p + \mathcal{L}_n \frac{C_1^{n_1}}{C_2^{n_2} C_3^{n_3}} - A\int L\frac{dT}{T^2} = \text{constante.}$$

La dissociation peut s'exprimer par la formule chimique :

$$\underline{\overset{G}{CO^2}} \rightleftarrows \underline{\overset{G}{CO}} + \frac{1}{2}\underline{\overset{G}{(O^2)}}.$$

$$n_1 = 1 \quad n_2 = 1 \quad n_3 = \frac{1}{2}.$$

La valeur de N est égale à $n_1 - n_2 - n_3$, c'est-à-dire à $-1/2$. L'équation précédente devient alors :

$$-\frac{1}{2}\mathcal{L}_n p + \mathcal{L}_n \frac{C_1}{C_2 C_3^{\frac{1}{2}}} - A\int L\frac{dT}{T^2} = \text{constante.}$$

On peut supposer égale à l'unité la condensation moléculaire totale du système gazeux. De plus, la condensation de l'oxyde de carbone est le double de celle de l'oxygène. On a ainsi :

$$C_1 + C_2 + C_3 = 1$$
$$C_2 = 2C_3$$

d'où l'on déduit :

$$C_2 = 2\frac{1 - C_1}{3} \qquad C_3 = \frac{1 - C_1}{3}$$

et l'équation précédente devient :

$$-\frac{1}{2}\mathcal{L}_n p + \mathcal{L}_n \frac{3^{\frac{3}{2}}}{2}\frac{C_1}{(1 - C_1)^{\frac{1}{2}}} - A\int L\frac{dT}{T^2} = \text{constante.}$$

Si l'on désigne par K la constante, on peut poser :

$$\mathcal{L}_n 2{,}6 \frac{C_1}{(1 - C_1)^{\frac{1}{2}}} = f(C_1)$$

$$-\frac{1}{2}\mathcal{L}_n p - A\int L\frac{dT}{T^2} - K = \varphi(p.\ T)$$

et l'on obtient :

$$f(C_1) + \varphi(p\ T) = 0.$$

Il est facile d'obtenir les valeurs de $f(C_1)$ en fonction de C_1, et la courbe tracée avec $f(C_1)$ comme ordonnées et C_1 comme abscisses permet inversement de calculer C_1 connaissant la valeur totale de $f(C_1)$.

Si l'on donne alors, dans la fonction $\varphi(p\ T)$, diverses valeurs à p et à T, on obtient les valeurs correspondantes à $f(C_1)$ et par suite celles de C_1. On peut ainsi calculer la condensation de l'anhydride non dissocié.

L'état de la dissociation peut être défini par ce qu'on appelle le *coefficient de dissociation*. C'est le rapport de la condensation de l'oxyde de carbone, à un moment déterminé pendant la dissociation, à la condensation de l'anhydride carbonique avant la dissociation. Si m est le coefficient de dissociation, on a :

$$m = \frac{C_2}{C_1 + C_2} = 2\,\frac{1 - C_1}{2 + C_1}.$$

La condensation moléculaire de l'oxyde de carbone est en effet égale à celle de l'anhydride carbonique dissocié.

En se basant sur des expériences de Sainte-Claire Deville, H. Le Chatelier a déterminé la constante de la formule, et lui a attribué la valeur 2,25.

La formule ainsi calculée relie entre eux les trois facteurs C_1 ou m, p et T. Si l'on se donne p et T, on peut immédiatement calculer la condensation de l'oxyde de carbone ou la fraction de dissociation.

Le tableau suivant, établi par H. Le Chatelier, donne les coefficients de dissociation correspondant aux températures de 1 000°, 1 500°, 2 000° et 2 500°, aux pressions de 1 et 1/10 atmosphère.

Dissociation de l'anhydride carbonique.

TEMPÉRATURES (t = T − 273).	COEFFICIENTS DE DISSOCIATION	
	p = 1 atmosphère.	$p = \frac{1}{10}$ atmosphère.
1 000°	0,0006	0,001
1 500°	0,0008	0,017
2 000°	0,04	0,08
2 500°	0,19	0,33

La figure 34 donne les courbes de dissociation de l'anhydride carbonique.

A la pression atmosphérique, il faut atteindre la température de 2000° pour que la dissociation commence à devenir notable.

Il y a lieu de remarquer que dans la fonction $\varphi(pT)$ intervient la chaleur latente de dissociation L, à la température T, et que L est une fonction de la température.

On a vu précédemment que la différence entre la chaleur de dissociation L, à la température T, et la chaleur de dissociation L_0, à la

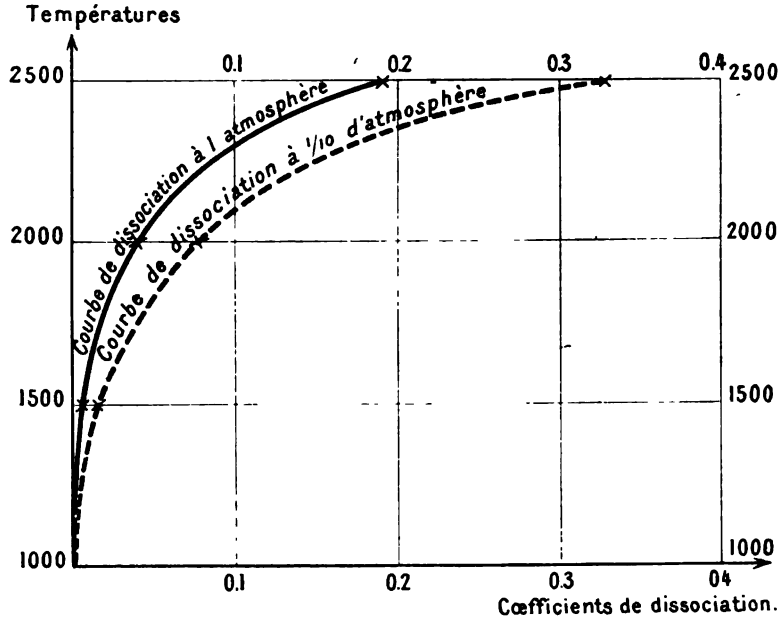

Fig. 34. — Courbes de dissociation de l'anhydride carbonique (CO^2).

température $T_0 = 273°$ est égale à la différence des chaleurs d'échauffement à la température T, d'une part de l'anhydride carbonique, d'autre part des éléments dissociés.

On a par suite pour la chaleur latente moléculaire de dissociation L :

$$L = L_0 + \underbrace{6{,}5 \times (T - T_0) \times 10^{-3} + 3{,}7\,(T^2 - T^2_0) \times 10^{-6}}_{\text{Chaleur d'échauffement de } CO^2.}$$

$$- \underbrace{9{,}75 \times (T - T_0) \times 10^{-3} + 0{,}9 \times (T^2 - T^2_0) \times 10^{-6}}_{\text{Chaleur d'échauffement de } \left(CO + \frac{1}{2}\,O^2\right)}$$

d'où : $L = L_0 - 3{,}25 \times (T - T_0) \times 10^{-3} + 2{,}8 \times (T^2 - T^2_0) \times 10^{-6}$.

On remplace L par cette valeur dans la fonction $\varphi(T)$ qui peut alors être intégrée.

4° **Dissociation de la vapeur d'eau.** — La dissociation de la vapeur d'eau a été montrée expérimentalement par Sainte-Claire Deville vers l'année 1864. Les expériences étaient basées sur les observations faites à propos de l'endosmose des gaz à travers les tubes poreux.

En premier lieu, si l'on fait passer dans un tube de terre poreuse, à la température ordinaire, un courant d'hydrogène, même assez rapide, on ne recueille à l'extrémité du tube que de l'air pur. Il y a donc endosmose de l'air extérieur à l'intérieur du tube poreux, tandis que l'hydrogène passe dans l'atmosphère.

Si l'on prend ce même tube poreux et qu'on l'introduise dans un tube en porcelaine vernissée et imperméable, on peut faire passer dans l'espace annulaire, entre les deux tubes, tel gaz que l'on veut, par exemple de l'anhydride carbonique. Un courant d'hydrogène est convenablement ménagé dans l'intérieur du tube poreux. Avec un courant d'anhydride carbonique assez rapide, aucun gaz inflammable ne sort du tube poreux, car l'hydrogène est entièrement passé dans l'espace annulaire. Par endosmose, les deux gaz ont pris la place l'un de l'autre.

Pour établir la dissociation de l'eau, Sainte-Claire Deville se sert de l'appareil précédent. Il remplit de fragments de porcelaine l'espace entre les tubes, et chauffe dans un fourneau à une température voisine de 1 300°. Un courant de vapeur d'eau passe dans le tube poreux ; dans l'espace annulaire un courant d'anhydride carbonique. On reçoit les gaz dans une éprouvette sur une dissolution de potasse destinée à absorber l'anhydride carbonique. Le gaz du tube poreux contient un peu d'oxygène et de l'anhydride carbonique, le tube de porcelaine donne de l'anhydride carbonique avec un peu d'hydrogène (fig. 35).

Une objection peut être faite à cette expérience. L'opération est conduite en présence d'une grande quantité d'anhydride carbonique, et il est admissible de penser que la formation de l'hydrogène et de l'oxygène résulte d'une double action : d'abord de la dissociation de l'anhydride carbonique d'après la relation :

$$CO^2 \rightleftarrows CO + O$$

ensuite, de la réaction de l'oxyde de carbone produite sur la vapeur d'eau :

$$CO + H^2O \rightleftarrows CO^2 + H^2.$$

Cette double réaction donne bien les gaz attribués à la dissociation simple de la vapeur d'eau.

En fait, sans entrer dans le détail des calculs des expériences

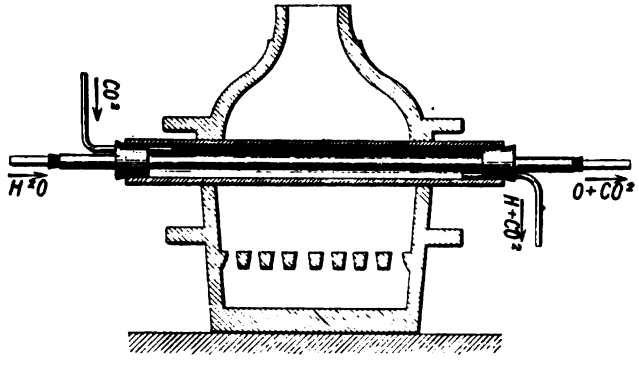

Fig. 35. — Tube de Sainte-Claire Deville montrant la dissociation de la vapeur d'eau (H^2O).

faites plus tard par H. Le Chatelier, on peut dire que les résultats obtenus dans ces dernières expériences sont très voisins des chiffres donnés pour la dissociation de l'anhydride carbonique.

5° **Dissociation de l'oxyde de carbone.** — Sous l'action d'une température assez peu élevée, l'oxyde de carbone donne naissance à

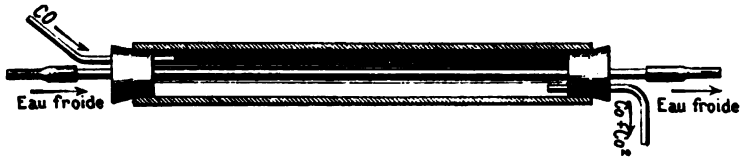

Fig. 36. — Tube froid et chaud de Sainte-Claire Deville montrant la dissociation de l'oxyde de carbone (CO).

du carbone et à de l'anhydride carbonique ; la réaction est d'ailleurs réversible :

$$2CO \rightleftarrows CO^2 + C.$$

Cette dissociation a été mise en évidence par Deville dans un appareil formé par un tube de porcelaine chauffé dans un fourneau,

et dans l'axe duquel est fixé un tube métallique argenté, traversé par un rapide courant d'eau froide maintenu à 15°. Cet appareil est désigné sous le nom de *tube chaud et froid* (fig. 36).

A la fin de l'expérience, on constate que l'oxyde de carbone, qui a passé dans l'espace annulaire entre les tubes, s'est décomposé partiellement. Le tube froid est recouvert de charbon, et le gaz qui se dégage précipite l'eau de baryte.

Des expériences ultérieures de Berthelot ont montré que la dissociation était très notable à 700°.

La dissociation est favorisée par des surfaces rugueuses, par la présence d'oxydes métalliques tels que l'oxyde ferreux, l'oxyde de nickel, l'oxyde de cobalt et aussi par le charbon. De là cette anomalie apparente, c'est que l'oxyde de carbone se transforme partiellement au rouge en anhydride carbonique et charbon, même quand on le fait passer sur un grand excès de charbon. Il est donc tout à fait impossible — et cela à basse température — d'obtenir dans des gazogènes de l'oxyde de carbone exempt d'anhydride carbonique.

Récemment, des expériences de Boudouard ont précisé la dissociation de l'oxyde de carbone par la *décomposition de l'anhydride carbonique en présence du charbon.* La réaction, *réversible*, s'effectue d'après la formule

$$CO^2 + C \rightleftarrows 2CO.$$

Les réactions se font dans de petits tubes en verre ou en porcelaine suivant la température. La durée du chauffage varie de huit minutes à douze heures. Les températures sont repérées par un couple thermo-électrique de Le Chatelier.

La décomposition de l'anhydride carbonique n'est pas complète. Elle croît régulièrement avec le temps et avec la température. A chaque température, il s'établit un état d'équilibre qui correspond à la limite de dissociation. Voici d'ailleurs les compositions de la phase gazeuse à diverses températures :

Températures de la phase.	Composition en volumes. CO^2	CO
—	—	—
650°	61,0	39,0
800°	7,0	93,0
925°	4,0	96,0

Mais par suite de la réversibilité de la réaction indiquée plus haut, les compositions précédentes s'appliquent également aux limites de dissociation de l'oxyde de carbone aux mêmes températures.

Si l'on désigne par C_1 la condensation de l'oxyde de carbone au moment de l'équilibre, par C_2 la condensation correspondante de l'anhydride carbonique, le coefficient de dissociation de l'oxyde de carbone m est :

$$m = \frac{2C_2}{C_1 + 2C_2}.$$

Un volume d'anhydride carbonique correspond en effet à deux volumes d'oxyde de carbone.

En effectuant le calcul, on trouve pour les coefficients de dissociation de l'oxyde de carbone :

Températures de la phase.	Coefficient de dissociation.
650°	0,76
800°	0,13
925°	0,075

Il est à remarquer que les limites de dissociation ainsi obtenues sont les mêmes quand on chauffe de l'oxyde de carbone avec des oxydes métalliques tels que l'oxyde de nickel, l'oxyde de cobalt, l'oxyde ferreux.

C'est dans ces conditions que Boudouard a trouvé qu'à 445°, l'oxyde de carbone est pratiquement tout transformé.

La loi de van t'Hoff appliquée avec les chiffres précédents est alors la loi numérique de la dissociation de l'oxyde de carbone.

La réaction s'effectuant suivant la formule :

$$\overset{G}{2CO} \rightleftarrows \overset{G}{CO^2} + \overset{S}{C}$$

on a :

$$n_1 = 2 \quad n_2 = 1 \quad n_3 = 0 \qquad \text{d'où} \qquad N = 1.$$

Le carbone solide n'intervient pas dans la formule, de plus, comme on opère à la pression atmosphérique, p est égal à l'unité et son logarithme est nul. Si l'on suppose que L est constant et égal à 42 calories, la formule de van t'Hoff se réduit à :

$$\mathcal{L}_n \frac{C_2}{C_1^2} - \frac{21\,000}{T} = \text{constante}.$$

D'après les chiffres précédents on obtient pour T, C_2 et C_1 les valeurs suivantes correspondant aux températures t :

t_1	T_1	C_1	C_2	Constantes calculées.
650	923	0,39	0,61	—21,4
800	1073	0,93	0,07	—22,2
925	1198	0,96	0,04	—20,6

Ces constantes s'écartent peu l'une de l'autre, et les différences

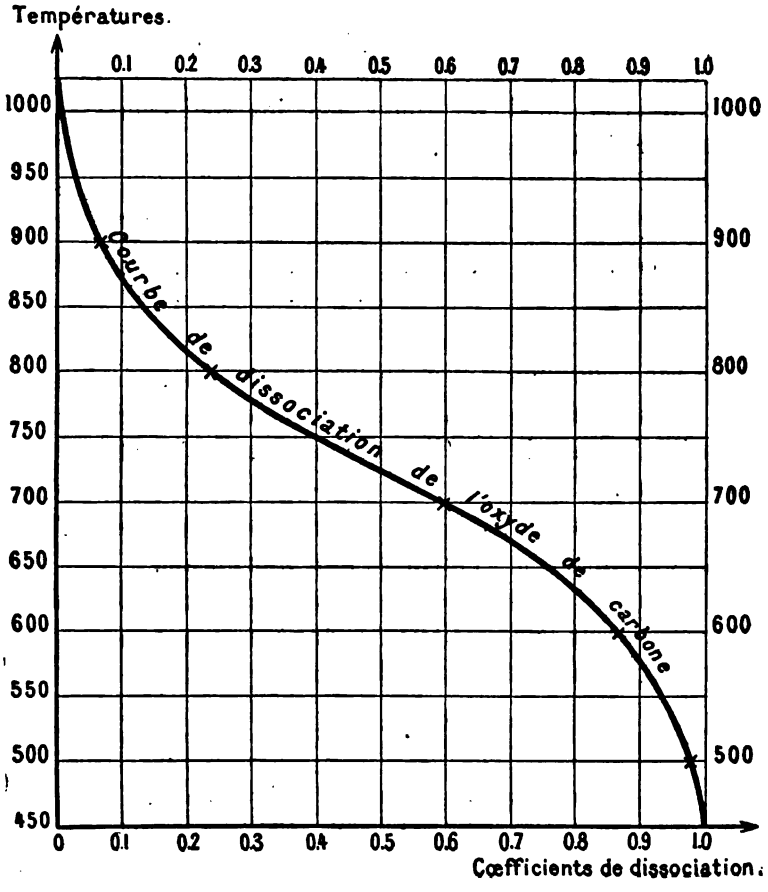

Fig. 37. — Courbe de dissociation de l'oxyde de carbone (CO).

qu'elles présentent peuvent résulter d'erreurs de mesure sur des températures ou sur les volumes des gaz. On peut alors prendre comme constante la moyenne des nombres ci-dessus, soit — 21,4 (Boudouard).

H. Le Chatelier a déterminé la constante en observant que, dans un gazogène à la température de 730° et à la pression ordinaire, le rapport des condensations de l'oxyde de carbone et de l'anhydride carbonique était de $\frac{C_1}{C_2} = \frac{1}{4}$.

La valeur de la constante ainsi déterminée est de — 22,9, nombre qui se rapproche beaucoup de ceux trouvés précédemment.

La formule de van t'Hoff permet alors de déterminer les condensations relatives de l'oxyde de carbone et de l'anhydride carbonique. Voici les chiffres trouvés :

Dissociation de l'oxyde de carbone.

TEMPÉRATURES	CONDENSATION		COEFFICIENT de dissociation. à la pression atmosphérique.
	de $CO = C_1$.	de $CO^2 = C_2$.	
450°	0,02	0,98	1,00
500°	0,05	0,95	0,97
600°	0,23	0,77	0,87
700°	0,58	0,42	0,59
800°	0,90	0,10	0,182
900°	0,965	0,035	0,067
1000°	0,993	0,007	0,013

La courbe de la figure 37 résume les chiffres du tableau.

On remarque que la dissociation de l'oxyde de carbone qui est à peu près complète à 400°-450° et qui présente encore un coefficient de 0,60 à 700°, diminue brusquement au delà de 700°. Son coefficient est inférieur à 0,2 pour la température de 800° et il tombe à 0,05 un peu au-dessus de 900°.

6° **Dissociation d'un mélange d'oxyde de carbone et de vapeur d'eau.** — En dehors de l'azote, les gaz combustibles produits pour les usages industriels et métallurgiques contiennent toujours de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène, de l'anhydride carbonique et de la vapeur d'eau. Un état d'équilibre tend à s'établir entre ces différents éléments d'après la formule

$$\overset{G}{CO} + \overset{G}{H^2O} \rightleftarrows \overset{G}{CO^2} + \overset{G}{H^2}.$$

On peut alors appliquer à ces éléments la formule de van t'Hoff, et si l'on désigne par :

$$\begin{matrix} n_1\, n_2 & n_3\, n_4 \\ C_1\, C_2 & C_3\, C_4 \end{matrix}$$

le nombre des molécules et la condensation des éléments, on voit immédiatement que :

$$n_1 = n_2 = n_3 = n_4 = 1.$$
$$N = 0.$$

La formule de van t'Hoff devient :

$$\mathcal{L}_n \frac{C_1\, C_2}{C_3\, C_4} - A \int L \frac{dT}{T^2} = \text{constante.}$$

D'après ses expériences, Boudouard admet pour la constante le nombre — 3, et Dixon la valeur — 5. Ces différences proviennent de la difficulté d'empêcher un peu de vapeur de se condenser dans les expériences. D'après de récentes expériences de Oscar Hahn, la valeur exacte de la constante serait celle de Dixon.

Les expériences de Hahn ont été faites de 800° à 1 400°, avec un tube (catalyseur) en platine au voisinage de 800°, et avec un tube en silice fondue pour les températures plus élevées. Le courant gazeux passe dans le tube avec une lenteur suffisante pour que l'équilibre ait le temps de s'établir. Avec les dispositions prises il ne peut y avoir aucune condensation de vapeur d'eau.

La constante d'intégration a été calculée par l'expérience faite à 986°. La valeur de L se détermine d'après L_0 par les chaleurs d'échauffement moléculaire, comme il a été indiqué précédemment, et on calcule ainsi les constantes K_T correspondant à la loi de variation des masses aux diverses températures.

La comparaison des constantes ainsi calculées par la formule de van t'Hoff, avec les constantes résultant des expériences, sont très concordantes, sauf aux plus hautes températures. Voici les nombres obtenus :

Températures	786°	886°	986°	1005°	1086°	1205°	1405°
K_T mesuré	0,81	1,19	(1,54)	1,68	1,95	2,10	2,49
K_T calculé.	0,80	1,15	(1,54)	1,62	1,96	2,49	3,37

Si les gaz sont dans la proportion voulue pour que la réaction se fasse exactement, on peut écrire :

$$C_1 = C_2 \qquad C_3 = C_4$$

d'où résulte, par suite de la loi de variation des masses :

$$\frac{C_1^2}{C_3^2} = K_T.$$

Le calcul de $\frac{C_1}{C_3}$, d'après les K_T trouvés, donne :

Températures.	800°	900°	1000°	1100°	1200°
Rapport des condensations $\left(\frac{C_1}{C_3}\right)$. . .	0,93	1,07	1,25	1,42	1,48

La loi de variations de masses :

$$\frac{C_1\,C_2}{C_3\,C_4} = K_T$$

permet de calculer la quantité de vapeur d'eau que contient un gaz de gazogène dont on a fait l'analyse. Celle-ci donne les teneurs en hydrogène, en anhydride carbonique et en hydrogène, et la formule permet alors de calculer la teneur en vapeur d'eau obtenue par le calcul de C_2.

On peut également fixer la température qu'il convient d'établir dans un gazogène producteur de gaz mixtes pour obtenir un gaz dont la composition corresponde au plus grand pouvoir calorifique.

CHAPITRE XI

ÉTUDE THÉORIQUE DE LA COMBUSTION

GÉNÉRALITÉS

En dehors de certains cas où la température doit être très élevée, la *combustion* est, en métallurgie, le moyen de beaucoup le plus répandu et le plus économique pour produire de la chaleur. La combustion est le résultat de l'oxydation rapide par l'air de certains corps spéciaux désignés sous le nom de *combustibles*.

On connaît un grand nombre de variétés de combustibles. Parmi les combustibles solides on peut citer : le bois, la tourbe, les lignites les houilles, les anthracites, qui sont des combustibles naturels, le charbon de bois et le coke qui sont des combustibles préparés.

Les combustibles liquides naturels appartiennent tous à la catégorie des pétroles. Leur prix relativement élevé ne permet de les utiliser qu'au voisinage des lieux de production. Ils ont reçu de nombreuses applications industrielles en Amérique et en Russie. Quelquefois ils sont employés bruts, mais le plus souvent on n'utilise que les résidus de distillation pour huiles lampantes et pour huiles de graissage, et ces résidus sont connus sous le nom de *mazout*.

L'usage des combustibles gazeux naturels peut être considéré comme une exception. Il n'y a guère qu'en Amérique, dans les districts pétrolifères et en particulier au voisinage de Pittsburg, que des venues de gaz ont été suffisantes pour alimenter pendant de longues années d'importantes usines métallurgiques. On prépare au contraire des gaz combustibles à l'aide des divers combustibles solides, et ces combustibles gazeux artificiels jouent un très grand rôle, non seulement en métallurgie, mais encore dans bien d'autres industries.

Quel que soit le combustible considéré, le constituant qui domine est le carbone. Si on ne tient pas compte des cendres que donnent

les matières minérales mélangées au combustible, le charbon de bois et le coke constituent du carbone presque pur. Dans les houilles, les bois, le carbone est allié à certaines proportions d'hydrogène et d'oxygène ; dans les pétroles il est surtout à l'état d'hydrocarbures. Enfin l'élément essentiel des combustibles gazeux métallurgiques est l'oxyde de carbone, contenant plus ou moins d'hydrocarbures gazeux, avec une forte proportion d'azote et d'anhydride carbonique.

Avant d'aborder la description des combustibles et la manière d'en tirer le meilleur parti, il convient d'étudier les principes de la combustion, et de se rendre compte des divers éléments qui peuvent intervenir dans les opérations.

Dans toute opération métallurgique, il y a lieu de considérer des quantités de chaleur mises en jeu et des températures souvent très élevées. Les quantités de chaleur se mesurent au *calorimètre*, les températures élevées exigent des appareils spéciaux de mesure, désignés sous le nom de *pyromètres*. On peut alors déterminer la quantité de chaleur dégagée par la combustion de l'unité de poids du combustible, c'est-à-dire le *pouvoir calorifique*, et la température maxima qui peut être atteinte, ou *température de combustion*. Il faut aussi connaître les quantités de chaleur qui sont absorbées ou dégagées par les différents corps dans leurs transformations, c'est-à-dire leurs *chaleurs d'échauffement*, notion d'où dérive celle *des chaleurs spécifiques*.

On a donc successivement à examiner dans l'étude de la combustion :

I. Les chaleurs d'échauffement et les chaleurs spécifiques ;
II. Les pouvoirs calorifiques des combustibles ;
III. Les températures de combustion ;
IV. La mesure des températures.

I. — Chaleurs spécifiques et chaleurs d'échauffement.

Définitions. — Quand un corps est porté à une température supérieure à sa température primitive, il absorbe une certaine quantité de chaleur et sa température s'élève, jusqu'à ce qu'elle soit en équilibre avec celle de la source qui fournit la chaleur. Pour les différents systèmes qui subissent le même écart de température, la quan-

tité de chaleur absorbée par unité de poids est généralement variable, et chacune des phases qui constituent le système emprunte une quantité de chaleur déterminée. On arrive ainsi à considérer les *chaleurs spécifiques*, dont l'étude est indispensable pour qu'on puisse se rendre compte des phénomènes de la combustion.

La définition de la chaleur spécifique d'une phase s'énonce comme suit :

La chaleur spécifique d'une phase ou d'un corps, à une température déterminée, est la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1 degré centigrade la température de l'unité de poids de la phase ou du corps considéré.

La chaleur spécifique d'un corps varie avec la température, et si l'on désigne par c la chaleur spécifique à la température t, la chaleur absorbée par le corps dont la température s'élève de dt est :

$$dQ = c\,dt. \tag{39}$$

Si l'on suppose que le corps ne subit, entre les températures t_1 et t_2, aucune transformation discontinue, telle qu'un changement d'état physique ou allotropique, la quantité de chaleur à fournir à l'unité de poids du corps pour que celui-ci passe de la température t_1 à la température t_2 est représentée par l'intégrale :

$$Q_{t_1}^{t_2} = \int_{t_1}^{t_2} c\,dt. \tag{40}$$

Mais c est une fonction de t et c'est évidemment une fonction continue dans la plupart des cas. Son développement donne alors :

$$c = c_0 + t\,\frac{dc_0}{dt} + \frac{t^2}{2}\,\frac{d^2c_0}{dt^2} + \ldots..$$

L'expérience montre que les variations des chaleurs spécifiques avec la température sont assez petites. On peut par suite conserver seulement les deux premiers termes et écrire :

$$c = c_0 + t\,\frac{dc_0}{dt} = c_0 + mt.$$

Le coefficient m est toujours positif, et les variations des chaleurs spécifiques sont proportionnelles aux variations de la température.

L'équation (40) peut alors s'intégrer et l'on obtient

$$Q_{t_1}^{t_2} = c_0 (t_2 - t_1) + m \frac{t_2^2 - t_1^2}{2}. \tag{41}$$

Le carbone fait exception à la règle précédente ; sa chaleur spécifique augmente d'abord jusqu'à une certaine température et décroît au delà.

La quantité de chaleur ainsi déterminée est désignée sous le nom de *chaleur d'échauffement entre les températures* t_1 et t_2. C'est la quantité de chaleur nécessaire pour porter l'unité de poids du corps de la température t_1 à la température t_2.

Il est souvent commode de connaître la *chaleur spécifique moyenne* entre deux températures. Si on la représente par c_μ, elle est déterminée par la relation :

$$Q_{t_1}^{t_2} = c_\mu (t_2 - t_1).$$

On voit d'après cela que la *chaleur spécifique moyenne* de l'unité de poids d'un corps entre deux températures est représentée par le rapport de la chaleur absorbée à la différence des températures.

On a d'ailleurs également :

$$c_\mu = c_0 + m \frac{t_2 + t_1}{2}.$$

La chaleur spécifique moyenne entre les deux températures t_1 et t_2 est égale à la chaleur spécifique correspondant à la température moyenne entre t_1 et t_2.

Les chaleurs d'échauffement sont des fonctions paraboliques de la température. Il suffit de les déterminer à deux températures différentes, au calorimètre, pour calculer les paramètres c_0 et m qui donnent en même temps les chaleurs d'échauffement et les chaleurs spécifiques.

Variétés diverses des chaleurs spécifiques. — L'expression *chaleur spécifique* employée sans aucun qualificatif s'applique à 1 kilogramme du corps à pression constante. Mais il y a lieu de considérer plusieurs chaleurs spécifiques.

Si l'on prend comme unité de poids le poids moléculaire du corps en grammes, la chaleur spécifique correspondante s'appelle *chaleur spécifique moléculaire*. On considère de même les chaleurs d'échauffe-

ment correspondant à 1 kilogramme des corps, et la chaleur d'échauffement du poids moléculaire en grammes.

Enfin les chaleurs spécifiques et les chaleurs d'échauffement peuvent être mesurées à pression constante ou à volume constant. De là, la *chaleur spécifique à pression constante* et la *chaleur spécifique à volume constant*. De même pour les chaleurs d'échauffement.

La relation entre la chaleur spécifique c et la chaleur moléculaire c_m s'écrit immédiatement :

$$c = c_m \frac{1000}{P_m}$$

P_m étant le poids moléculaire exprimé en grammes.

Il existe également une relation entre les chaleurs spécifiques à pression constante et à volume constant. Pour l'établir il est plus facile de comparer d'abord les chaleurs d'échauffement à volume constant et à pression constante.

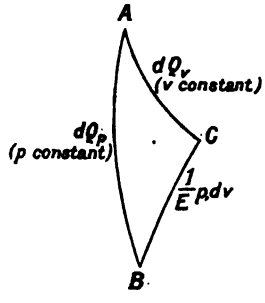

Fig. 38. — Passage de l'état final à volume constant à l'état final sous pression constante.

Que l'on considère un corps dont l'état initial est défini par un point A, dont la température est t, et l'état final, après absorption de la chaleur dQ_p à pression constante, défini par un point B dont la température est $t + dt$ (fig. 38). Si l'on fournit au corps une quantité de chaleur dQ_v, sous volume constant, qui produit sur le corps à l'état initial A, la même variation de température dt, le corps est représenté par un point C. Pour le ramener au même état final, en B, il faut accomplir un travail pdv correspondant à une quantité de chaleur égale à $\frac{1}{E}pdv$.

Le principe de l'état initial et de l'état final, précédemment énoncé, montre que les quantités de chaleur mises en jeu dans les deux transformations sont égales. On peut donc écrire, en tenant compte du fait que la chaleur de détente des gaz est nulle :

$$dQ_p = dQ_v + \frac{1}{E} pdv.$$

Si l'on désigne par n le nombre des molécules qui inter-

viennent dans la loi de Mariotte, et de Gay-Lussac, on obtient :

$$pdv = nRdT = nRdt.$$

R représentant la constante de la loi de Mariotte.

On peut donc écrire :

$$dQ_p = dQ_v + \frac{nR}{E}\,dt$$

ce qui donne pour les chaleurs d'échauffement entre les températures t_1 et t_2 :

$$(Q_p)_{t_1}^{t_2} = (Q_v)_{t_1}^{t_2} + \frac{nR}{E}(t_2 - t_1).$$

On déduit de là la relation suivante entre les chaleurs spécifiques à une température déterminée :

$$c_p = c_v + \frac{nR}{E}.$$

Les valeurs de la constante $\frac{nR}{E}$ sont différentes suivant qu'il s'agit de la chaleur spécifique correspondant à 1 kilogramme ou de la chaleur spécifique moléculaire.

On a en effet :

$$R = p_0 v_0 \alpha \quad E = 423{,}5.$$

Dans les cas de la chaleur spécifique ordinaire, on a :

$$p_0 = 10\,333 \quad v_0 = 1 \quad \alpha = \frac{1}{273}$$

et dans le cas de la chaleur spécifique moléculaire :

$$p_0 = 10\,333 \quad v_0 = 0^{mc},02232 \quad \alpha = \frac{1}{273}.$$

On trouve alors :

$$\frac{Rn}{E} = \begin{cases} n \times 0{,}09 \text{ dans le cas de la chaleur spécifique ordinaire.} \\ n \times 0{,}002 \quad \text{— — — moléculaire.} \end{cases}$$

La relation entre la chaleur spécifique à pression constante et celle à volume constant peut s'exprimer dans les termes suivants :

Les chaleurs spécifiques d'un corps à pression constante et à volume constant diffèrent d'une quantité invariable représentée par $\frac{nR}{E}$.

DONNÉES NUMÉRIQUES SUR LES CHALEURS SPÉCIFIQUES ET LES CHALEURS D'ÉCHAUFFEMENT

D'après la loi de Dulong et Petit, tous les gaz simples, pris sous le même volume, possèdent la même chaleur spécifique moléculaire. Dans les limites où les lois de Mariotte et de Gay-Lussac sont applicables, celle-ci ne dépend ni de la pression, ni de la température. Théoriquement la valeur commune de la chaleur spécifique moléculaire sous pression constante est de 6,83 ; celle de la chaleur spécifique à volume constant de 4,83.

Les mêmes valeurs des chaleurs spécifiques sont applicables aux gaz composés, formés sans condensation, tels que l'oxyde de carbone. Elles sont également indépendantes de la température et de la pression.

Les gaz composés, formés avec condensation, ont une chaleur spécifique moléculaire qui, prise sous pression constante ou sous volume constant, est toujours plus grande que la valeur qui correspond aux gaz simples. De plus les chaleurs spécifiques augmentent rapidement avec la température.

Les mêmes conclusions s'appliquent aux corps solides et liquides simples et composés. Les corps simples ont la même chaleur spécifique moléculaire, tandis que, pour les corps composés, la chaleur spécifique moléculaire est voisine de la somme donnée par les chaleurs spécifiques des éléments.

En réalité, avec les gaz parfaits tels que l'oxygène, l'hydrogène, l'azote, l'oxyde de carbone, les chaleurs spécifiques augmentent aussi avec la température. Il en est de même pour les corps solides ; mais quelques-uns d'entre eux présentent des anomalies assez difficiles à expliquer.

La loi de Dulong et Petit, pour les solides comme pour les gaz, ne peut être qu'une loi approchée, puisque les chaleurs spécifiques sont fonction de la température. Le carbone et le bore donnent surtout des écarts considérables. Quelques chimistes ont pensé que la chaleur spécifique tendait vers une limite, à mesure que la température s'élève, et que cette limite satisfaisait sensiblement à la loi de Dulong et Petit. Mais Moissan et Gautier ont reconnu que la chaleur du bore

ne tend vers aucune valeur fixe, et Monckmann et Weber ont montré qu'il en était de même pour le carbone.

La courbe qui représente la chaleur spécifique du carbone en fonction de la température est d'abord représentée par une droite entre — 50° et 250°. En ce dernier point il y a un changement de direction brusque ; la courbe se rapproche de l'axe des températures et l'on obtient une nouvelle droite entre 250° et 1 000°. Il paraît probable que le point anguleux correspond à un changement d'état accompagné d'une absorption de chaleur.

1° *Chaleurs spécifiques moléculaires des gaz.* — Les chaleurs-spécifiques des gaz comprennent deux termes, l'un fixe, l'autre proportionnel à la température. Pour les gaz parfaits, les deux termes sont égaux à la même température.

Si l'on considère des volumes de gaz, égaux à 22,32 l. à la température de zéro et à la pression atmosphérique, les poids correspondants sont précisément les poids moléculaires. Ceux-ci sont exprimés en grammes et les chaleurs spécifiques en grandes calories ou calories-kilogrammes.

D'après les expériences de Mallard et Le Chatelier, les chaleurs d'échauffement de l'unité de volume, entre les températures absolues T_0 et T_1 sont données dans le tableau suivant :

Chaleurs moléculaires d'échauffement (températures absolues).

NATURE DES GAZ	PRESSION CONSTANTE	VOLUME CONSTANT
Gaz parfaits (O^2, Az^2, H^2, CO).	$6,5 \frac{T-T_0}{1000} + 0,6 \frac{T^2-T^2_0}{1000^2}$	$4,5 \frac{T-T_0}{1000} + 0,6 \frac{T^2-T^2_0}{1000^2}$
Vapeur d'eau (H^2O).	$6,5 \frac{T-T_0}{1000} + 2,9 \frac{T^2-T^2_0}{1000^2}$	$4,5 \frac{T-T_0}{1000} + 2,9 \frac{T^2-T^2_0}{1000^2}$
Anhydride carbonique (CO^2).	$6,5 \frac{T-T_0}{1000} + 3,7 \frac{T^2-T^2_0}{1000^2}$	$4,5 \frac{T-T_0}{1000} + 3,7 \frac{T_0-T^2_0}{1000^2}$

Si l'on transforme les températures absolues en degrés centigrades, on obtient un tableau différant notablement du premier et d'un emploi en général plus commode.

Chaleurs moléculaires d'échauffement (températures en degrés centigrades).

NATURE DES GAZ	PRESSION CONSTANTE	VOLUME CONSTANT
Gaz parfaits (O^2, Az^2, H^2, CO).	$6{,}83\,\frac{t}{10^3} + 0{,}6\,\frac{t^2}{10^6}$	$4{,}83\,\frac{t}{10^3} + 0{,}6\,\frac{t^2}{10^6}$
Vapeur d'eau (H^2O), ...	$8{,}18\,\frac{t}{10^3} + 2{,}9\,\frac{t^2}{10^6}$	$6{,}18\,\frac{t}{10^3} + 2{,}9\,\frac{t^2}{10^6}$
Anhydride carbonique (CO^2).	$8{,}52\,\frac{t}{10^3} + 3{,}7\,\frac{t^2}{10^6}$	$6{,}52\,\frac{t}{10^3} + 3{,}7\,\frac{t^2}{10^6}$

Il est facile maintenant de calculer les chaleurs d'échauffement nécessaires pour élever la température des gaz de la température zéro à la température t.

Le calcul a été fait pour des valeurs de t distantes de 200°.

Chaleurs moléculaires d'échauffement à pression constante.

TEMPÉRATURES (degrés.)	GAZ PARFAITS (O^2, Az^2 H^2, CO).	VAPEUR D'EAU (H^2O).	ANHYDRIDE CARBONIQUE (CO^2).	$\delta = 0{,}002t$
0	0	0	0	0
200	1,4	1,8	1,9	0,4
400	2,8	3,7	4,0	0,8
600	4,3	6,0	6,4	1,2
800	5,8	8,4	9,2	1,6
1 000	7,4	11,1	12,2	2,0
1 200	9,1	14,0	15,6	2,4
1 400	10,7	17,1	19,2	2,8
1 600	12,5	20,5	23,1	3,2
1 800	14,2	24,1	27,3	3,6
2 000	16,1	28,0	31,8	4,0
2 200	17,9	32,0	36,7	4,4
2 400	19,8	36,3	41,8	4,8
2 600	21,8	40,9	47,2	5,2
2 800	23,8	45,6	52,9	5,6
3 000	25,9	50,6	58,9	6,0

La figure 39 montre les courbes correspondant aux nombres précédents.

Les valeurs de δ donnent les quantités de chaleur à retrancher des chaleurs d'échauffement à pression constante.

On obtient les chaleurs spécifiques moléculaires correspondantes

en différenciant les expressions qui donnent les chaleurs d'échauffement.

Chaleurs spécifiques moléculaires.

NATURE DES GAZ	PRESSION CONSTANTE	VOLUME CONSTANT
Gaz parfaits (O^2, Az^2, H^2, CO)	$6{,}83 \times 10^{-3} + 1{,}2 \times 10^{-6}\,t$	$4{,}83 \times 10^{-3} + 1{,}2 \times 10^{-6}\,t$
Vapeur d'eau (H^2O)	$8{,}18 \times 10^{-3} + 5{,}8 \times 10^{-6}\,t$	$6{,}18 \times 10^{-3} + 5{,}8 \times 10^{-6}\,t$
Anhydride carbonique (CO^2)	$8{,}52 \times 10^{-3} + 7{,}4 \times 10^{-6}\,t$	$6{,}52 \times 10^{-3} + 7{,}4 \times 10^{-6}\,t$

2° *Chaleurs spécifiques rapportées à un kilogramme.* — On a souvent coutume, en métallurgie, de calculer les quantités de cha-

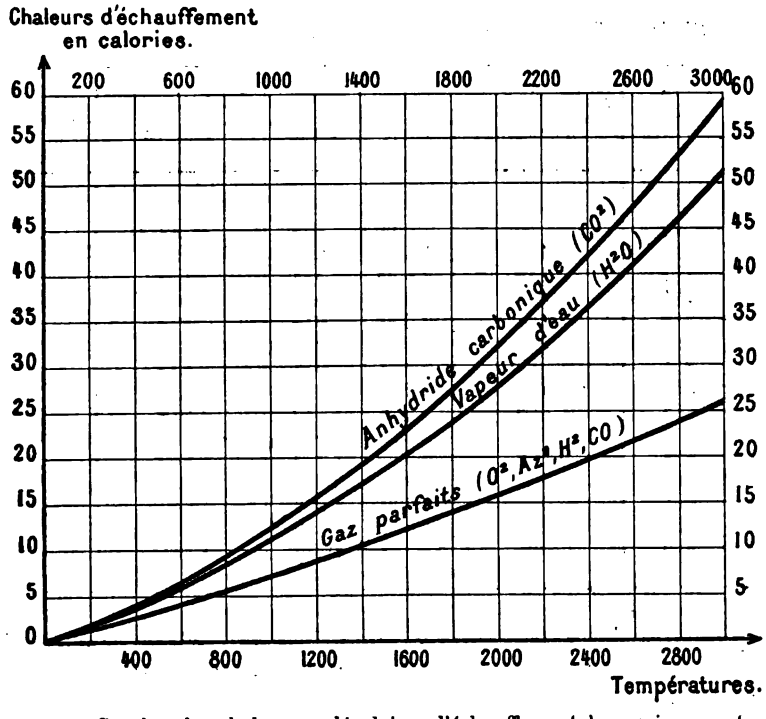

Fig. 39. — Courbes des chaleurs moléculaires d'échauffement à pression constante.

leur en considérant les chaleurs spécifiques correspondant à 1 kilogramme.

Voici les chaleurs d'échauffement à pression constante et à volume constant rapportées à 1 kilogramme de gaz.

Chaleurs d'échauffement de 1 kilogramme.

NATURE DES GAZ	PRESSION CONSTANTE	VOLUME CONSTANT
Oxygène.	$0{,}213\,t + 19 \times 10^{-6}t^2$	$0{,}150\,t + 19 \times 10^{-6}t^2$
Azote et oxyde de carbone .	$0{,}243\,t + 21 \times 10^{-6}t^2$	$0{,}171\,t + 21 \times 10^{-6}t^2$
Hydrogène	$3{,}400\,t + 300 \times 10^{-6}t^2$	$2{,}40\,t + 300 \times 10^{-6}t^2$
Vapeur d'eau	$0{,}452\,t + 162 \times 10^{-6}t^2$	$0{,}34\,t + 162 \times 10^{-6}t^2$
Anhydride carbonique . . .	$0{,}193\,t + 84 \times 10^{-6}t^2$	$0{,}15\,t + 84 \times 10^{-6}t^2$

Si l'on calcule ces formules de 200 en 200°, en partant de zéro, on obtient le tableau suivant :

Chaleurs d'échauffement par kilogramme à pression constante.

TEMPÉRATURES	OXYGÈNE	AZOTE ET OXYDE DE CARBONE	HYDROGÈNE	VAPEUR D'EAU	ANHYDRIDE CARBONIQUE	$\delta = 0{,}09t$
0	0	0	0	0	0	0
200	43,7	50	700	100	43,1	18
400	88	100	1 400	205	91	36
600	134	154	2 150	333	145	54
800	181	207	2 900	465	208	72
1 000	232	264	3 700	615	277	90
1 200	284	325	4 550	776	354	108
1 400	334	383	5 350	948	435	126
1 600	391	445	6 250	1 140	523	144
1 800	444	508	7 100	1 340	618	162
2 000	503	575	8 050	1 545	728	180
2 200	558	637	8 950	1 773	840	198
2 400	620	708	9 900	2 020	950	216
2 600	681	777	10 900	2 270	1 070	234
2 800	735	850	11 900	2 540	1 200	252
3 000	810	921	12 950	2 830	1 355	270

Les valeurs de δ donnent les quantités de chaleur à retrancher des chaleurs d'échauffement à pression constante pour avoir les chaleurs d'échauffement à volume constant.

En différenciant les expressions qui donnent les chaleurs d'échauffement on obtient les chaleurs spécifiques rapportées à 1 kilogramme du gaz.

Chaleurs spécifiques rapportées à 1 kilogramme.

NATURE DES GAZ	PRESSION CONSTANTE	VOLUME CONSTANT
Oxygène	$0,213 + 38 \times 10^{-6}t$	$0,150 + 38 \times 10^{-6}t$
Azote et oxyde de carbone	$0,243 + 42 \times 10^{-6}t$	$0,171 + 42 \times 10^{-6}t$
Hydrogène	$3,400 + 600 \times 10^{-6}t$	$2,400 + 600 \times 10^{-6}t$
Vapeur d'eau	$0,452 + 324 \times 10^{-6}t$	$0,340 + 324 \times 10^{-6}t$
Anhydride carbonique	$0,193 + 163 \times 10^{-6}t$	$0,150 + 168 \times 10^{-6}t$

Le plus souvent on a besoin, en métallurgie, de connaître les chaleurs spécifiques moyennes entre la température zéro et la température t. Ces chaleurs spécifiques moyennes sont exprimées par la relation :

$$c\mu = c_0 \times \frac{m}{2}\, t.$$

Leurs valeurs sont rassemblées dans le tableau suivant :

Chaleurs spécifiques moyennes rapportées à 1 kilogramme.

NATURE DES GAZ	PRESSION CONSTANTE	VOLUME CONSTANT
Oxygène	$0,213 + 19 \times 10^{-6}t$	$0,150 + 19 \times 10^{-6}t$
Azote et oxyde de carbone	$0,243 + 21 \times 10^{-6}t$	$0,171 + 21 \times 10^{-6}t$
Hydrogène	$3,400 + 300 \times 10^{-6}t$	$2,400 + 300 \times 10^{-6}t$
Vapeur d'eau	$0,423 + 183 \times 10^{-6}t$	$0,315 + 183 \times 10^{-6}t$
Anhydride carbonique	$0,193 + 84 \times 10^{-6}t$	$0,150 + 168 \times 10^{-6}t$

Certains métallurgistes appliquent, dans les calculs des quantités de chaleur, des chaleurs spécifiques constantes aux diverses températures. Les valeurs généralement adoptées sont voisines des chiffres suivants :

Anhydride carbonique	0,220
Azote	0,244
Oxyde de carbone	0,248
Vapeur d'eau	0,475

Dans ce cas, il est indispensable d'admettre que l'eau et l'anhydride carbonique sont facilement dissociés, même à partir de 1 200°,

et de tenir compte de ces dissociations dans le calcul des températures de combustion.

Avec les chaleurs d'échauffement indiquées plus haut, il y a également lieu de tenir compte de la dissociation des mêmes éléments, mais celle-ci est très faible aux températures ordinaires de la métallurgie.

II. — Pouvoir calorifique.

On désigne sous le nom de *pouvoir calorifique* la quantité de chaleur que dégage un kilogramme du combustible dans sa combustion. Quelquefois, on rapporte ce pouvoir calorifique à la molécule-gramme; d'autres fois, avec les combustibles gazeux, on le rapporte au mètre cube de gaz pris dans certaines conditions déterminées de température et de pression.

Au point de vue industriel, il est indispensable de mesurer les pouvoirs calorifiques des différents combustibles employés, et de se rendre compte des variations que peuvent subir ces mesures sous l'action de diverses pressions et de températures variables. Il y a donc à étudier successivement :

1° La mesure des pouvoirs calorifiques;

2° Leurs variations.

1° Mesure des pouvoirs calorifiques. — La mesure des pouvoirs calorifique s'effectue toujours maintenant au moyen de la *bombe calorimétrique* de Berthelot et Vieille, modifiée par Mahler.

Quelquefois aussi on compare les pouvoirs calorifiques des combustibles, et en particulier ceux des houilles, d'après la quantité d'eau vaporisée par 1 kilogramme de combustible dans une chaudière d'un type déterminé. Ce n'est là qu'une mesure relative, importante quand il s'agit de produire de la vapeur, mais qui ne saurait être appliquée en métallurgie.

Bombe calorimétrique. — Le principe de la bombe calorimétrique est de brûler, dans un récipient fermé qui prend son nom de sa forme d'obus, le combustible dont on veut déterminer le pouvoir calorimétrique, et de mesurer à l'aide d'un calorimètre la chaleur dégagée par la combustion.

L'appareil comprend donc une bombe calorimétrique et un calorimètre ordinaire de Berthelot. La combustion se fait sous volume constant, dans de l'oxygène comprimé jusqu'à 35 kilogrammes par centimètre carré.

La bombe est formé d'un *récipient* et d'un *obturateur* (fig. 40).

Le *récipient* est en acier : ses parois ont environ 8 millimètres d'épaisseur. Il est nickelé à l'extérieur. A l'intérieur, il est muni d'un revêtement qui ne doit être en aucun cas attaqué par l'oxygène, ce qui fausserait les mesures et mettrait rapidement l'appareil hors d'usage. En premier lieu on a fait un doublage intérieur en or ou en platine (Berthelot et Vieille), maintenant on applique simplement un revêtement en émail (Mahler).

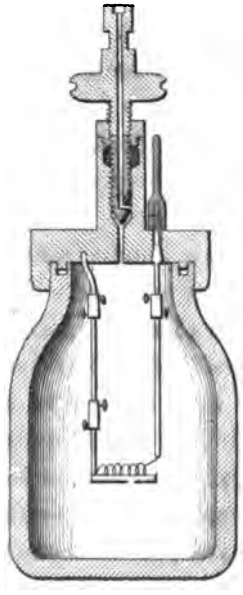

Fig. 40. — Bombe calorimétrique de Mahler.

Le volume du récipient est de 654 centimètres cubes.

L'*obturateur* est un bouchon à vis, également émaillé, dont le joint est rendu étanche par une rondelle de plomb écrasé dans une rainure circulaire du récipient. Il porte sur sa face supérieure un robinet à pointeau pour l'introduction de l'oxygène, et il est traversé par une électrode en platine, isolée de la bombe, et qui descend assez profondément dans le récipient.

Une seconde électrode en platine fixée à la partie inférieure de l'obturateur porte une petite cuvette en platine destinée à recevoir le combustible à brûler.

Chaque opération exige : la mise en place du corps, la fermeture hermétique de la bombe, le remplissage avec de l'oxygène.

Le corps à brûler, solide ou liquide préalablement pesé (généralement 1 gramme), est placé dans la nacelle de l'électrode. Un fil de fer très fin, également pesé, est disposé en spirale entre les deux électrodes de manière à toucher également la substance ; le fil est destiné à l'allumage ; il s'enflamme par le passage d'un courant et met le feu à la substance en expérience.

Pour fermer la bombe, on place sa partie inférieure, polygonale,

dans un gabarit spécial, solidement fixé sur une table, et, à l'aide d'une clef à long manche, on serre à fond l'obturateur.

Le remplissage de la bombe s'effectue généralement avec les bouteilles ordinaires d'oxygène du commerce qui contiennent le gaz à la pression de 80 kilogrammes. On met en communication le robinet pointeau de la bombe avec la bouteille, en interposant sur le trajet du gaz un manomètre détendeur qui permet de régler la pression dans la bombe à 25 kilogrammes environ.

Il n'y a pas d'inconvénient à ce que l'oxygène contienne un peu d'azote dont la proportion peut atteindre jusqu'à 10 p. 100. Aucune trace de gaz combustible ne doit au contraire exister dans le gaz comburant.

La bombe, ainsi préparée, est placée dans le calorimètre, et il ne reste plus qu'à faire passer un courant électrique pour l'allumage. On observe immédiatement les thermomètres calorimétriques disposés dans le calorimètre.

Le calorimètre employé est celui de Berthelot. Il est muni d'une double enveloppe remplie d'eau et protégée contre le rayonnement extérieur par un feutre épais formant écran. Les observations doivent être faites autant que possible dans un lieu où la température est à peu près constante, et, avant toute expérience, il convient de s'assurer que la bombe et le calorimètre sont bien à la température ambiante.

Autour de la bombe existe un agitateur hélicoïdal destiné à rendre uniforme la température de l'eau du calorimètre.

Généralement on opère sur 1 gramme de substance solide; l'opération est d'ailleurs conduite de la même manière avec les liquides peu volatils. Si le solide est en poudre fine, il est bon de l'entourer d'un papier, pour empêcher, au remplissage, le courant d'oxygène de disperser la poudre. On tient compte de la combustion du papier en faisant une autre expérience avec le même papier.

Voici comment est conduite la mesure. Une fois la bombe préparée et immergée, on agite vivement l'eau du calorimètre avec l'agitateur hélicoïdal, et on note la température du calorimètre de minute en minute, pendant quatre ou cinq minutes. Généralement cette température est constante.

On met le feu en établissant la fermeture du circuit entre la bombe

et l'anode isolée. La combustion est presque instantanée. On note la température, tout en agitant l'eau, une demi-minute après la mise en feu, puis après une autre demi-minute On continue ensuite l'observation des températures de minute en minute jusqu'à ce que le thermomètre commence à descendre régulièrement. L'équilibre entre l'obus et le calorimètre est généralement établi au bout de trois minutes ; les observations qui ont lieu ensuite servent à déterminer le refroidissement du calorimètre et par suite la correction à faire subir à la température mesurée.

Cette correction peut se faire très simplement, en ajoutant à la température observée trois minutes après l'inflammation, le refroidissement observé pendant les deux minutes suivantes. Elle n'est pas absolument rigoureuse, mais elle suffit pour toutes les mesures industrielles et elle ne diffère pas de $\frac{1}{200}$ de degré de la température obtenue par une correction exacte.

Avant l'expérience on a eu soin de peser exactement l'eau du calorimètre. On a aussi déterminé la constante du calorimètre en brûlant un certain poids d'un corps dont on connaît le pouvoir calorifique. La naphtaline convient bien pour cet usage, elle dégage par gramme brûlé 9,70 calories.

Si l'on a opéré sur 1 gramme de matière et qu'on désigne par :

P le poids de l'eau du calorimètre ;
P′ la constante calorimétrique ;
θ la température observée au bout de trois minutes ;
α la correction due au refroidissement ;
t la température initiale,

la quantité de chaleur dégagée Q a pour expression :

$$Q = (P + P')(\theta + \alpha - t).$$

Il y a lieu d'appliquer à cette valeur deux corrections, l'une due à la présence de l'azote, l'autre à la combustion du fer.

α) Une certaine partie de l'azote s'est transformée en acide azotique. On lave intérieurement l'obus avec un peu d'eau, et l'on fait un essai acidimétrique. La chaleur de formation de 1 gramme d'acide azotique est de 0,23 cal.

Soit p le poids d'acide trouvé; la quantité de chaleur à retrancher est

$$0{,}23 \times p.$$

3) La chaleur dégagée par la combustion du fer en Fe^3O^4 est de 1,6 cal. par gramme de fer. Si le poids du fer est p', il y a lieu de retrancher

$$p' \times 1{,}6.$$

Le pouvoir calorifique du combustible brûlé est donc représenté par l'expression Q'

$$Q' = (P + P')(\theta + \alpha - t) - (0{,}23 \times p + 1{,}6 \times p').$$

Exemple : Détermination du pouvoir calorifique de la naphtaline.

Poids de la naphtaline brûlée, 1 gramme.

Poids d'eau du calorimètre (P)	2,200 kg.
Constante du calorimètre (P').	0,480 —
Total (P + P').	2,680 kg.

	Avant l'expérience.			Pendant la combustion.			Au refroidissement.		
Minutes . . .	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Températures.	17°,52	17°,52	17°,52	20°,15	21°,06	21°,11	21°,09	21°,07	21°,05

Variation $\theta - t$	=	3°,59
Correction α	=	0°,04
Variation exacte		3°,63

Quantité de chaleur totale dégagée	9,728 calories.
Correction de la combustion du fer	0,025 —
Chaleur dégagée par 1 gramme de naptaline. .	9,753 calories.

2° Variations des pouvoirs calorifiques. — a) *Influence de la température.* — Les mesures effectuées à la bombe calorimétrique donnent les pouvoirs calorifiques des combustibles pris à la température ordinaire. On a vu précédemment que la quantité de chaleur dégagée dans une réaction était variable avec la température; il en est de même des pouvoirs calorifiques.

La relation entre les pouvoirs calorifiques aux températures t et t' est la suivante :

$$L_{t'} - L_t = (t' - t)(\Sigma pc - \Sigma p'c')$$

en supposant que le combustible ne subisse aucun changement d'état entre les deux températures.

On déduit de là :

La différence entre les pouvoirs calorifiques d'un combustible, à deux températures différentes, est la somme algébrique des quantités de chaleur absorbées par les composants et leurs produits dans l'intervalle des températures.

Applications. — 1° Si l'on considère la combustion de l'oxyde de carbone par l'oxygène ; la chaleur dégagée à la température de zéro est de 68,8 cal.

$$\overset{G}{CO} + \frac{1}{2}\overset{G}{O^2} = \overset{G}{CO^2} + 68^c,8 \text{ (à la température de } 0^\circ).$$

Avec t' égal à 1 000°, on a :

$$t'\Sigma p'c' = \text{chaleur d'échauffement de } CO^2 = 12^c,2$$

$$t'\Sigma pc = \text{chaleur d'échauffement de } CO \text{ et } \frac{1}{2}O^2 = 11^c,1$$

d'où $$t'(\Sigma pc - \Sigma p'c') = -1^c,1$$

et, à la température de 1 000°, on peut écrire :

$$\overset{G}{CO} + \frac{1}{2}\overset{G}{O^2} = \overset{G}{CO^2} + 67^c,7 \text{ (à la température de } 1000^\circ).$$

2° Le carbone brûlant à la température ordinaire pour anhydride carbonique, dégage 97,6 cal. Si l'on admet que la chaleur spécifique moyenne du charbon entre 0 et 1 400° soit 5,5, on obtient :

$$t'\Sigma p'c' = \text{chaleur d'échauffement de } CO^2 = 19,2$$
$$t'\Sigma pc = \text{chaleur d'échauffement de } C + O^2 = 18,4$$
$$t'(\Sigma p'c' - \Sigma pc) = -0^c,8$$

et à la température de 1 400°, on a :

$$\overset{S}{C} + \overset{G}{O^2} = \overset{G}{CO^2} + 96^c,8.$$

La variation du pouvoir calorifique est différente lorsque le charbon est à l'état liquide, par exemple lorsqu'il est dissous dans la fonte, du terme Σpc il y aurait lieu de retrancher la chaleur latente de fusion ou de dissolution du carbone, mais cette quantité de chaleur est inconnue.

b) *Influence de la pression.* — Les pouvoirs calorifiques sont déterminés à la bombe calorimétrique sous volume constant. Dans la pra-

tique métallurgique, la combustion a toujours lieu sous pression constante, et il importe par suite de calculer les pouvoirs calorifiques dans ces conditions.

D'après un principe précédemment énoncé, quelles que soient les transformations qui affectent un système isolé, la variation de l'énergie interne est constante, quand le système passe du même état initial au même état final.

Dans la transformation à volume constant, l'état initial est défini par le volume v et la pression p ; l'état final par le même volume et la pression p'. La variation de l'énergie interne est simplement représentée par Q_v :

$$U_1 - U_0 = Q_v.$$

Dans la transformation à pression constante, l'état initial est également défini par v et p ; après la combustion l'état est défini par v' et p. La variation de l'énergie interne dans cette nouvelle transformation est Q_p. Pour ramener le système ainsi transformé au même état final défini par v et p, il faut dépenser une énergie mécanique représentée par $p(v' - v)$, et fournir ou enlever au gaz qui se dilate ou se contracte une certaine quantité de chaleur pour maintenir sa température constante. Pour les gaz parfaits cette quantité de chaleur est nulle, et l'on a par suite :

$$U_1 - U_0 = Q_p + \frac{p(v' - v)}{E}$$

d'où :

$$Q_v = Q_p + \frac{p(v' - v)}{E}.$$

Soit δv_0 le volume $(v' - v)$ à la température zéro (température de la transformation) et à la pression atmosphérique ($p_0 = 10\,333$ kilogrammes par mètre carré).

On a, δv_0 étant exprimé en mètres cubes :

$$p(v' - v) = p_0\ \delta v_0 = 10\,333.\ \delta v_0.$$

La relation entre Q_v et Q_p peut donc s'écrire :

$$Q_v = Q_p + \frac{10333\ \delta v_0}{423{,}5} = Q_p + 23^c{,}7\ \delta v_0.$$

Si l'on prend le volume moléculaire (22,32 l.) comme unité de

volume, et si n est le nombre des volumes moléculaires contenus dans δ_0, on trouve la relation :

$$Q_v = Q_p + n \times 0^c,53$$

Voici quelques exemples (l'eau formée à l'état liquide) :

ÉLÉMENTS	PRODUITS	n	POUVOIR CALORIFIQUE	
			à volume constant.	à pression constante.
$H^2 + \frac{1}{2} O^2$.	H^2O liquide.	1,5	68,2	69,0
$CO + \frac{1}{2} O^2$.	CO^2	0,5	68,5	68,8
$CH^4 + 2O^2$.	$CO^2 + 2H^2O$ liquide.	2,0	212,4	213,5
$C^2H^2 + 2.5.O^2$.	$2CO^2 + H^2O$ liquide.	1,5	314,6	315,7

III. — Températures de combustion.

Définition. — On désigne sous le nom de *température de combustion* la température obtenue en brûlant une certaine quantité de combustible dans des conditions déterminées. Ces conditions sont variables suivant les cas ; elles dépendent de la quantité et de la chaleur spécifique des matières à élaborer, de la nature et de l'épaisseur des parois de la chambre de combustion, de la quantité d'air admise pour brûler le combustible, etc. Les températures données par la combustion d'un même combustible peuvent ainsi être très différentes, suivant que la chaleur produite dans l'opération métallurgique est appliquée d'une manière ou d'une autre à l'élaboration des minerais ou à celle du métal.

Dans tous les cas, si l'on admet que le combustible et l'air comburant sont à la température ordinaire, il y a un maximum de température qui ne peut être dépassé. Il correspond à ce qu'on appelle la *température théorique de combustion :*

On définit celle-ci de la manière suivante :

C'est la température qu'on obtiendrait si toute la chaleur dégagée par la combustion était exclusivement absorbée par les produits de la combustion.

Cette condition n'est pas réalisable, car elle exige que la combus-

tion ait lieu dans un espace vide dont les parois seraient imperméables à la chaleur.

La température réelle de combustion est bien inférieure à la température ainsi définie, car une partie de la chaleur est employée à chauffer et à élaborer les matières, ou est perdue par rayonnement.

Voici comment on peut calculer la température théorique de combustion. Si l'on désigne par :

P et C le poids et le pouvoir calorifique du combustible ;

P_1 et c_1 le poids et la chaleur spécifique d'un élément brûlé,

la température théorique de combustion s'exprime par la relation :

$$PC = t\,(P_1c_1 + P_2c_2 + \ldots + P_nc_n)$$

d'où :

$$t = \frac{C}{\frac{P_1}{P}c_1 + \frac{P_2}{P}c_2 + \ldots + \frac{P_n}{P}c_n}$$

Tant que les conditions de la combustion ne changent pas, les rapports $\frac{P_1}{P} \ldots \frac{Pn}{P}$ sont constants, et on peut dire que la chaleur théorique de combustion est constante quelle que soit la quantité de combustible brûlé.

En réalité, comme certaines pertes de chaleur sont proportionnelles au temps, la température effective augmente avec la quantité du combustible brûlé dans l'unité de temps.

Il est plus commode, dans les calculs, d'exprimer autrement la température de combustion. Les chaleurs spécifiques c_1, c_2, ... c_n sont fonction de la température et on doit écrire :

$$PC = \int_0^t (P_1c_1 + P_2c_2 + \ldots + P_nc_n)\,dt.$$

Le second membre représente la quantité de chaleur correspondant à la chaleur d'échauffement jusqu'à la température t des produits de la combustion.

On peut donc dire que la température de combustion d'un corps est déterminée par une équation dont le premier membre est *la quantité de chaleur dégagée par le combustible en brûlant*, et le second membre, *la chaleur d'échauffement de tous ses produits jusqu'à la température de combustion.* Il y a par suite deux températures de combustion, l'une à *pression constante*, l'autre à *volume constant.*

En métallurgie, on n'a guère à considérer que des températures de combustion à pression constante.

TEMPÉRATURE DE COMBUSTION DU CARBONE

Le carbone brûlant dans l'air donne comme produits de la combustion de l'azote, de l'oxyde de carbone et de l'anhydride carbonique. On peut considérer les deux cas extrêmes, combustion pour oxyde de carbone et combustion pour anhydride carbonique.

L'air pur contient en volume 20,8 p. 100 d'oxygène et 79,2 p. 100 d'azote ; l'air humide contient seulement 20 p. 100 d'oxygène et 80 p. 100 d'azote et de vapeur d'eau. La composition de l'air est donc très approximativement représentée par la formule chimique :

$$\text{Air} = \frac{1}{2}\,O^2 + 2\,Az^2$$

car $\frac{1}{2}\,O^2$ représente $\frac{1}{2}$ volume tandis que $2Az^2$ représente 2 volumes.

1° *Combustion pour CO.* — La combustion du charbon pour oxyde de carbone peut s'exprimer par la relation :

$$\overset{S}{\overline{C}} + \frac{1}{2}\,\overset{G}{\overline{O^2}} + 2\,\overset{G}{\overline{Az^2}} = \overset{G}{\overline{CO}} + 2\,\overset{G}{\overline{Az^2}} + 28^c,8.$$

Elle dégage 28,8 cal. par molécule d'oxyde de carbone résultant de la combustion à pression constante.

La chaleur spécifique à pression constante de l'oxyde de carbone et de l'azote est $6,8 \times 10^{-3} + 1,2 \times 10^{-6}t$. La température de combustion est donnée par la relation.

$$t = \frac{28,8}{3\,(6,8 \times 10^{-3} + 1,2 \times 10^{-6}\,t)}\,.$$

Cette équation du second degré est facile à résoudre ; mais il est plus simple de déterminer t, soit par interpolation, soit par la méthode graphique des chaleurs d'échauffement.

On sait que la température de combustion est supérieure à 1 000° et probablement inférieure à 1 600°. Or les chaleurs d'échauffement moléculaires à pression constante sont :

Aux températures de . .	1000°	1200°	1400°	1600°
Pour 1 molécule de CO. .	7,4 cal.	9,1 cal.	10,7 cal.	12,5 cal.
Pour 2 molécules de Az^2 .	14,8 —	18,2 —	21,4 —	25,0 —
Soit au total	22,2 cal.	27,3 cal.	32,1 cal.	37,5 cal.

Le pouvoir calorifique moléculaire, qui est de 28,8 cal., se trouve ainsi compris entre 27,3 cal., et 32,1 cal., nombres dont la différence 4,8 cal. correspond à 200° ; par interpolation, on conclut que la différence entre 27,3 cal. et 28,8 cal. correspond à 65°. La température de combustion se trouve ainsi déterminée, elle est de 1 200° + 65°, soit 1 265°.

2° *Combustion pour CO^2.* — Le pouvoir calorifique à pression constante du charbon brûlant pour anhydride carbonique est de 97,6 cal., et la formule chimique de la combustion dans l'air peut s'écrire :

$$\overset{S}{\overline{C}} + \overset{G}{\overline{O^2}} + 4\overset{G}{\overline{Az^2}} = \overset{G}{\overline{CO^2}} + 4\overset{G}{\overline{Az^2}} + 97^c,6$$

On peut prévoir que la température de combustion est comprise entre 1 600° et 2 200°, et en opérant comme précédemment, on écrit les chaleurs d'échauffement comme suit :

Aux températures de . .	1600°	1800°	2000°	2200°
Pour 1 molécule de Az^2 .	12,5 cal.	14,2 cal.	16,1 cal.	17,9 cal.
Pour 1 molécule de CO^2 .	23,1 —	27,3 —	31,8 —	36,7 —
Pour 4 molécules Az^2 . .	50,0 —	56,8 —	64,4 —	71,6 —
Soit au total	73,1 cal.	84,1 cal.	96,1 cal.	108,3 cal.

La température de combustion est ainsi comprise entre 2000° et 2200°, et, par interpolation, on trouve sa valeur égale à 2025°.

TEMPÉRATURES DE COMBUSTION DE DIVERS CORPS

On calcule de la même manière les températures de combustion des différents combustibles, soit à pression constante, soit à volume constant. Voici quelques valeurs obtenues dans la combustion par l'air.

NATURE DES COMBUSTIBLES	PRESSION CONSTANTE	
	Pouvoir calorifique moléculaire.	Température de combustion.
C pour CO	28,8	1 265°
C pour CO^2.	97,6	2 025°
CO pour CO^2	68,8	2 100°
H^2 pour H^2O.	58,2	1 970°

Les températures de combustion à volume constant sont notablement plus élevées ; elles s'élèvent pour l'oxyde de carbone et pour l'hydrogène respectivement à 2 430° et 2 320°.

Quand il s'agit de déterminer la température théorique de combustion d'un combustible quelconque, on mesure d'abord son pouvoir calorifique sous volume constant à la bombe calorimétrique, et l'on en déduit le pouvoir calorifique à pression constante.

D'un autre côté, connaissant la composition chimique, il est facile de déterminer la proportion des différents produits brûlés et leurs chaleurs d'échauffement. On calcule alors immédiatement la température de combustion comme dans les cas indiqués précédemment.

Influence de la dissociation. — Les corps contenus dans les fumées se dissocient partiellement à la température de combustion. Quand on connaît le coefficient de dissociation, il est facile de conduire les calculs de manière à en tenir compte. Soit m la fraction de dissociation de l'anhydride carbonique dans la combustion du carbone ; on a :

$$\frac{CO^2 \text{ dissocié} = CO + O}{CO^2 \text{ non dissocié} = CO^2} = m.$$

A la place de 1 molécule de CO^2 les fumées contiennent

$$(1 - m)\, CO^2 + mCO + mO + 4Az^2$$

et c'est avec cette composition qu'il convient de déterminer leur chaleur d'échauffement.

Quant à la chaleur de combustion ou pouvoir calorifique qui est de 97,6 cal., quand le carbone brûle pour CO^2, elle est réduite par la dissociation à :

$$(1 - m)\, 97{,}6 + m.\, 28{,}8.$$

Vers 2 000°, le coefficient m de dissociation de CO^2 est 0,04. La chaleur dégagée par la combustion est de 95,45 cal. et la température de combustion de 1 990°.

APPORT EXTÉRIEUR DE CHALEUR

On peut notablement augmenter la température de combustion en chauffant l'air comburant ou le combustible. La quantité de chaleur, ainsi apportée par les éléments de la combustion, vient s'ajouter

à la chaleur de combustion proprement dite et il en résulte un très notable accroissement de la température de combustion.

Si l'on désigne par P', P'',... les poids des éléments qui interviennent dans la combustion, combustibles ou comburants, par c', c''... leurs chaleurs spécifiques et t', t'',... leurs températures respectives avant la combustion, la température de combustion est donnée par la relation :

$$t = \frac{PC + P'c't' + P''c''t'' + \ldots}{P_1c_1 + P_2c_2 \ldots + P_nc_n} = \frac{PC + \Sigma P'c't'}{\Sigma P_1c_1}.$$

On peut calculer, par exemple, la température de combustion du carbone brûlant pour oxyde de carbone ou pour anhydride carbonique, en supposant l'air préalablement chauffé à 800°. Si l'on considère la combustion d'une molécule de carbone, la quantité d'air nécessaire pour la combustion est $\left(\frac{1}{2}O^2 + 2Az^2\right)$, ce qui représente 2,5 molécules d'air. La chaleur d'échauffement moléculaire correspondante est de 14,56 cal. pour la température de 800°.

Les chaleurs d'échauffement des produits brûlés correspondent à 1 molécule d'oxyde de carbone et à 2 molécules d'azote. Les chaleurs d'échauffement moléculaires de ces deux gaz sont égales.

La chaleur totale reçue par le four comprend la chaleur dégagée par la combustion (28,8 cal.) et la chaleur apportée par l'air (14,56 cal.), soit en tout 43,36 cal.

La température de combustion est le quotient de ce nombre de calories par la chaleur spécifique moyenne entre 0° et t°, et l'on a par suite :

$$t = \frac{43,36}{3\,(6,8 \times 10^{-3} + 0,6 \times 10^{-6}t^2)}$$

ce qui peut s'écrire :

$$3\,(6,8 \times 10^{-3}t + 0,6 \times 10^{-6}t^2) = 43,36.$$

Le premier terme représente l'échauffement des fumées; cet échauffement est donc égal 43,36 cal. D'après le tableau des chaleurs d'échauffement, on a :

Températures.	1600°	1800°	2000°
Chaleurs d'échauffement. . . .	37,5 cal.	42,6 cal.	48,0 cal.

Par interpolation, on obtient la température de combustion corres-

pondant à 43,36 cal., qui se place entre 1 800° et 2 000° à la température de 1 828°, supérieure d'environ 550° à celle obtenue par combustion par l'air froid.

D'autres exemples interviendront à propos de la récupération de la chaleur des fumées des fours.

IV. — **Mesure des températures.**

A. — Échelles thermométriques

a) *Choix d'une échelle thermométrique.* — L'étude des phénomènes thermiques suppose des mesures effectuées dans certaines conditions déterminées, mesures de quantités de chaleur, déterminations de températures. Les quantités de chaleur se mesurent facilement; elles s'ajoutent les unes aux autres, elles se retranchent, comme peuvent le faire toutes les quantités proprement dites, quantités pondérables ou quantités définies par un certain nombre d'unités.

Il ne semble pas qu'il en soit de même de la température qui, représente seulement une des qualités d'une phase ou d'un système. Si l'on considère deux systèmes identiques, possédant chacun la même quantité de chaleur à la même température, et qu'on les réunisse en un seul, la quantité de chaleur qui se retrouve dans le nouveau système est égale à la somme des quantités de chaleur de chaque système. Sa température est identique à la température initiale. Une température n'est donc pas susceptible de s'ajouter à un autre dans le sens du mot *addition;* elle n'est par suite pas susceptible d'être mesurée avec une unité.

On reconnaît bien, il est vrai, qu'un système est à une température plus élevée qu'un autre, ou inversement, mais ces deux qualités des systèmes n'ont pas de commune mesure; elles ne peuvent se comparer qu'à l'aide de repères fixes convenablement choisis. Si les températures ne sont pas des grandeurs *mesurables*, ce sont du moins des grandeurs *repérables*.

La température peut être définie d'un grand nombre de manières. Pour fixer les repères, il faut considérer un *phénomène mesurable* dans lequel intervient un *corps thermométrique* sur lequel s'effectuent les mesures. Il reste ensuite à faire choix d'une *origine* et à adopter

une *graduation*. La grandeur d'une température est donc en quelque sorte une fonction des quatre facteurs indépendants qui viennent d'être énoncés.

Dans ces conditions, on conçoit qu'un grand nombre d'*échelles thermométriques* aient été proposées. Les unes reposent sur la dilatation de certains corps liquides tels que le mercure, les autres sur la dilatation d'un gaz, soit sous volume constant, soit sous pression constante. Pour les hautes températures de la métallurgie, d'autres modes opératoires ont été mis en usage; on détermine l'accroissement de résistance électrique d'un fil métallique, on mesure le courant thermo-électrique qui résulte d'une soudure chauffée de deux métaux; enfin les radiations émises par les corps incandescents peuvent également donner une échelle applicable aux plus hautes températures.

Il semble que les premières mesures pyrométriques industrielles aient été faites par Wegwood, qui déterminait la température dans les fours à porcelaine par la contraction prise par de petits cylindres d'argile (1782). Celle-ci était simplement mesurée en plaçant le cylindre, préalablement chauffé, dans une rainure graduée, à bords légèrement convergents. Ce fut là le seul procédé en usage pendant près d'un siècle.

Pour que les températures déterminées par les diverses méthodes pyrométriques soient comparables, il est nécessaire que la graduation de tous les pyromètres soit fixée d'après une échelle bien déterminée, à laquelle on peut donner le nom d'*échelle normale des températures*. Cette échelle sert à définir les points de transformation de certains systèmes, qui constituent alors des points de repères permettant de graduer les divers pyromètres.

Il semble logique de l'emprunter à la thermo-dynamique et d'admettre que les températures sont définies par le principe de Carnot appliqué à un cycle réversible, c'est-à-dire :

$$\frac{Q_1}{Q_0} = \frac{T_1}{T_0}.$$

Mais en fait, *le rapport des températures absolues de l'échelle thermo-dynamique est égal au rapport des températures absolues du thermomètre à gaz*, et en pratique, la graduation de ce dernier se confond avec la graduation thermo-dynamique.

C'est donc parmi les thermomètres à gaz que *le Bureau international des Poids et Mesures* a été amené à choisir le thermomètre normal. Avant d'examiner les différents procédés pyrométriques, il convient donc d'étudier les thermomètres à gaz.

b) *Thermomètres à gaz.* — Tous les thermomètres à gaz sont fondés sur les lois de Mariotte et de Gay-Lussac qui peuvent s'exprimer par l'une ou l'autre des relations suivantes :

$$pv(1 + \alpha t_0) = p_0 v_0 (1 + \alpha t)$$

ou bien

$$pv = nR\left(\frac{1}{\alpha} + t\right)$$

n représentant le nombre d'unités de la quantité de gaz soumise à l'expérience,

et R la constante $\frac{p_0 v_0}{\frac{1}{\alpha} + t_0}$, égale à $pv_0\alpha$, et qui a été déjà précédemment calculée.

La dilatation du gaz peut s'effectuer dans diverses conditions. On peut maintenir le volume constant en conservant la même masse de gaz; on peut aussi faire varier la masse soit à pression et à volume constants, soit simplement à volume constant, ou encore employer la méthode dite du voluménomètre.

La déterminaison de la température s'obtient par deux mesures faites, l'une à la température cherchée, l'autre à une température connue. Cependant dans le procédé du voluménomètre les deux mesures sont faites à la même température. Voici les formules qui correspondent aux divers cas :

1° Volume et masse invariables, pression variable :

$$t - t_0 = \frac{p - p_0}{p_0}\left(\frac{1}{\alpha} + t_0\right)$$

2° Pression et volume invariables, masse variable :

$$t - t_0 = \frac{n_0 - n}{n_0}\left(\frac{1}{\alpha} + t_0\right)$$

3° Pression et masse variables, volume invariable :

$$t - t_0 = \frac{pn_0 - p_0 n}{p_0 n}\left(\frac{1}{\alpha} + t_0\right)$$

4° Méthode du voluménomètre ; la masse contenue dans le réservoir chauffé varie, et on observe le changement de pression :

$$t = -\frac{1}{\alpha} + \frac{p - p'}{n - n'} \cdot \frac{v}{R}.$$

Si les lois de Gay-Lussac et de Mariotte étaient rigoureusement exactes, tous les gaz qui y sont soumis donneraient des températures équivalentes entre elles et coïncidant avec les températures du thermomètre à mercure. Mais Regnault a montré d'une part que les thermomètres à mercure ne sont pas comparables à cause de l'inégale dilatation du verre, et que, d'autre part, la loi de Mariotte n'étant pas rigoureusement exacte, les coefficients de dilatation α varient pour les différents gaz, et ne sont pas exactement les mêmes suivant la pression et le mode de dilatation.

Comme thermomètre normal, et pour avoir une échelle de températures rigoureusement définie, on a alors choisi un thermomètre fonctionnant *à pression variable et à volume et masse invariables*. Il est chargé d'hydrogène sous une pression de 1 000 millimètres de mercure à la température de la glace fondante.

Le *thermomètre de Sèvres*, à réservoir en platine, ne peut guère dépasser 100°. Le *thermomètre de Calendar*, à réservoir en verre, peut être appliqué jusqu'à 600°. Il suffirait de le munir d'un réservoir en porcelaine pour atteindre 1 000°.

En métallurgie, le point important est de déterminer les températures élevées, il suffit donc de considérer ici le pyromètre à gaz au point de vue des services qu'il peut rendre dans la fixation de certains points de repère destinés ensuite à la graduation des pyromètres véritablement industriels.

B. — Pyromètres a gaz

On a essayé jusqu'à présent trois matières différentes, pour constituer le réservoir : le platine, le fer et la porcelaine.

Le *platine* a été utilisé par Pouillet et Becquerel. Il ne s'oxyde pas et n'est pas fragile. Son coefficient de dilatation croît régulièrement avec la température; le coefficient moyen linéaire est de :

7×10^{-6} entre 0° et 100°
9×10^{-6} entre 0° et 1000°.

Par contre, il présente un très grand inconvénient ; s'il est imperméable à la plupart des gaz jusqu'au rouge, il est déjà, bien avant cette température, très perméable à l'hydrogène.

Le *fer* présente un coefficient de dilatation plus élevé ; les coefficients moyens linéaires sont :

$$12 \times 10^{-6} \text{ entre } 0^{\circ} \text{ et } 100^{\circ}$$
$$15 \times 10^{-6} \text{ entre } 0^{\circ} \text{ et } 1000^{\circ}$$

et la dilatation ne s'effectue pas régulièrement par suite du passage de certains points critiques. De plus le métal s'oxyde trop facilement.

La *porcelaine* ne reste bien imperméable que quand elle est revêtue d'une couverte. Au-dessus de 1 000°, la couverte se ramollit et peut facilement se percer, et, à cette température, la porcelaine dissout facilement les gaz et surtout la vapeur d'eau. On ne peut donc employer cette matière que jusqu'à 1 000°, au moins dans les procédés où la masse gazeuse reste invariable.

Voici les dilatations linéaires trouvées par H. Le Chatelier et Coupeaux, entre zéro et les températures indiquées :

Dilatations linéaires de la porcelaine.

NATURE DE LA PORCELAINE	TEMPÉRATURES				
	200°	400°	600°	800°	1 000°
Bayeux.	75×10^{-5}	166×10^{-5}	266×10^{-5}	367×10^{-5}	466×10^{-5}
Sèvres dure (cuite à 1 400°).	78	170	270	378	470
Limoges.	76	168	258	360	465
Sèvres nouvelle (cuite à 1 400°).	90	188	290	390	490

On améliore l'imperméabilité de la porcelaine en la revêtant d'une couverte intérieure et d'une autre extérieure.

En fait la porcelaine est la matière qui convient le mieux pour la confection des réservoirs.

Parmi les diverses méthodes dont on peut faire usage, celle dite du *voluménomètre* de Becquerel paraît être la plus rationnelle ; elle évite en effet les erreurs provenant de la variation par perméabilité de la masse du gaz enfermé dans le récipient. On mesure le changement de

pression résultant d'une variation de la masse gazeuse contenue dans le réservoir. Celui-ci, formé d'un récipient à long col, est placé dans le four et communique à l'extérieur avec un manomètre.

A l'origine, le réservoir contient une certaine quantité de gaz à la température du four et à une pression donnée par le manomètre. On introduit dans le réservoir une nouvelle masse de gaz, préalablement mesurée, à la température ambiante. Celle-ci s'échauffe immédiatement à la température du four et la pression augmente au manomètre. Les mesures ainsi faites permettent d'obtenir la température du réservoir.

1° *Méthode générale voluménométrique.* — A l'origine, le réservoir, à la température T, contient un volume v de gaz à la pression p'. Soit n' le nombre des unités de quantité de la masse gazeuse, on peut écrire :

$$vp' = n'RT \tag{39}$$

On introduit dans le réservoir une masse de gaz additionnelle dont on connaît le volume u_0 à la température ambiante T_0 et à la pression p''. Il existe entre ces facteurs la relation :

$$u_0 p'' = n''RT_0 \tag{40}$$

La masse totale du gaz, maintenue au volume v accuse au manomètre une pression p qui intervient dans la relation :

$$pv = (n' + n'')RT \tag{41}$$

En remplaçant n' et n'' dans cette équation par les valeurs tirées des équations (39) et (40), on obtient :

$$\frac{pv}{T} = \frac{vp'}{T} + \frac{u_0 p''}{T_0} \tag{42}$$

ou

$$\frac{v\,(p - p')}{T} = \frac{u_0\,p''}{T_0} \tag{42 bis}$$

Cette relation ne contient en dehors de T que des valeurs connues ou mesurées ; elle permet par suite de déterminer T.

Les mesures et l'introduction de la masse de gaz additionnelle se font très rapidement, souvent en moins d'une minute et les varations

de masse, par suite de la perméabilité du réservoir, sont tout à fait négligeables.

Il y a par contre à faire une correction relative à la dilatation du réservoir.

S'il s'agit de porcelaine de Sèvres dure, la dilatation linéaire atteint à 600° le nombre 270×10^{-5}, ce qui correspond à un coefficient moyen de dilatation linéaire de 45×10^{-7} par degré et à un coefficient de dilatation cubique de $3 \times 45 \times 10^{-7} = 135 \times 10^{-7}$. La variation de volume du réservoir entre les températures T_0 et T est par suite représentée par la formule :

$$\frac{dv}{v} = 0{,}0000135\ (T - T_0).$$

Voici les chiffres obtenus pour quelques températures :

Températures	500°	1000°	1500°
$\frac{dv}{v}$	0,00675	0,0136	0,02025

2° *Méthode de Mallard et Le Chatelier.* — Dans cette méthode, le réservoir est préalablement vidé avec une trompe à eau. On peut supposer le vide parfait, à condition de faire la correction correspondant à la pression d'environ 15 millimètres, due au gaz restant dans le réservoir.

La masse du gaz introduite dans le réservoir possède un volume u_0 mesuré à la pression p_0 et à la température T_0. Elle prend dans le ballon un volume v à la pression p et à la température T. La relation (42) devient alors :

$$\frac{pv}{T} = \frac{p_0 u_0}{T_0}. \tag{43}$$

Si l'on mesure le volume v sous la pression p_0, qu'on peut supposer représenter la pression barométrique, on obtient :

$$\frac{T}{T_0} = \frac{v}{u_0}$$

relation qui donne immédiatement la valeur de T en fonction de quantités mesurées.

La température ainsi trouvée doit être affectée de la correction de dilatation du réservoir, et de la correction de pression due au vide imparfait donné par la trompe à eau.

On peut écrire :

$$pv = n\mathrm{RT}$$

et

$$pdv + vdp = n\mathrm{R}d\mathrm{T}.$$

Si l'on divise ces deux relations membre à membre, on a :

$$\frac{d\mathrm{T}}{\mathrm{T}} = \frac{dp}{p} + \frac{dv}{v}.$$

Mais $dp = -0^{\mathrm{m}},015 \quad p = 0^{\mathrm{m}},76$

d'où $$\frac{dp}{p} = -0,02$$

d'un autre côté, la correction de dilatation est :

(44) $$\frac{dv}{v} = 0,0000135\,(\mathrm{T} - \mathrm{T}_0).$$

La correction complète est donc :

(45) $$\frac{d\mathrm{T}}{\mathrm{T}} = -0,02 + 0,0000135\,(\mathrm{T} - \mathrm{T}_0).$$

Voici les chiffres obtenus pour quelques températures :

Températures	500°	1000°	1500°
Correction $d\mathrm{T}$	10°,24	8°.25	0°,37

3° *Méthode de Wiborgh.* — Le pyromètre de Wiborgh est également basé sur le principe du voluménomètre. Il consiste en un ballon de porcelaine dont le col, assez long, porte une lentille métallique susceptible de s'aplatir complètement sous une pression suffisante. Un tube métallique, fixé de l'autre côté de la lentille communique d'une part avec l'atmosphère, d'autre part avec un manomètre. L'extrémité du tube, qui débouche dans l'atmosphère, est susceptible d'être fermée par une boule métallique portée par un levier et dont la manœuvre, en même temps qu'elle ferme l'orifice, aplatit la lentille dont le contenu passe dans le ballon. La pression augmente brusquement, et sa variation est donnée par le manomètre.

Dans cette méthode le gaz employé est l'air, et l'on a $p' = p'' = p_0$. Si h représente la montée du manomètre on a $h = p - p_0$ et l'équation (43) devient alors :

$$\mathrm{T} = \mathrm{T}_0 \frac{vh}{u_0 p_0}.$$

Il suffit par suite de mesurer h pour calculer T.

Le volume u_0 est fixé par l'épaisseur initiale donnée à la lentille;

on peut le faire varier à l'aide d'un petit coin qui comprime la lentille. La course de ce coin est réglée de telle sorte que la masse d'air contenue dans u_0 soit constante, quelle que soit la température ambiante et la pression atmosphérique. Un dispositif ingénieux permet d'effectuer très facilement ce réglage.

Cette méthode, remarquable par sa simplicité, est sujette à quelques critiques. La lentille peut ne pas s'aplatir complètement, et le volume d'air envoyé dans le ballon ne correspond pas exactement à celui calculé. La fermeture du tube à son extrémité par la boule du levier est rarement bien hermétique, et il en résulte une petite fuite qui a pour effet, comme le premier inconvénient, d'abaisser l'augmentation de pression h, et, par suite, la température calculée doit être généralement trop faible.

Dans la plupart de ces pyromètres, la hauteur du manomètre indique directement sur l'échelle graduée la température de l'enceinte.

4° *Détermination des points fixes.* — Le pyromètre à gaz n'est que rarement utilisé dans la pratique industrielle. On ne peut pas toujours introduire le réservoir en porcelaine à l'endroit voulu, et il en résulte souvent que ce n'est pas la température cherchée que l'on mesure. Étant donnée la forme de l'appareil, la température ne peut être prise qu'au voisinage immédiat des parois du four.

C'est surtout pour la détermination de repères fixes, destinés à graduer des pyromètres d'autres types, que le pyromètre à air est indispensable. Voici les principaux points fixes qui ont été trouvés à la pression de 760 millimètres de mercure.

Température de fusion de quelques éléments.

POINTS FIXES	TEMPÉRATURES	OBSERVATIONS
Point de fusion de l'eau. . .	0°	
Ebullition de l'eau.	100°	± 0°,04 pour ± 1 mm. de mercure
Ebullition de la naphtaline .	218°	± 0°,06 — ± 1 mm. —
Ebullition du soufre	445°	± 0°,095 — ± 1 mm. —
Ebullition du zinc	915°	± 0°,15 — ± 1 mm. —
Fusion de l'argent.	962°	
Fusion de l'or.	1 064°	
Fusion du platine	1 780°	

Quand on ne cherche pas une grande précision, on peut se contenter des températures de fusion de quelques sels qui ont été déterminées par H. Le Chatelier.

NATURE DES SELS	TEMPÉRATURE approximative de fusion.
1 molécule de chlorure de potassium + 1 molécule de chlorure de sodium	650°
Chlorure de sodium (NaCl)	800°
Sulfate de sodium (Na^2SO^4)	900°
Phosphate de sodium (Na^3PO^4)	1 000°
Sulfate de magnésium ($MgSO^4$)	1 150°
Silicate de calcium ($CaSiO^3$)	1 700°

C. — Pyromètres calorimétriques

La méthode du pyromètre calorimétrique consiste à mesurer une certaine quantité de chaleur et à en déduire la température correspondante. On la désigne aussi sous les noms de *méthode des chaleurs spécifiques*, ou *méthode des chaleurs d'échauffement*.

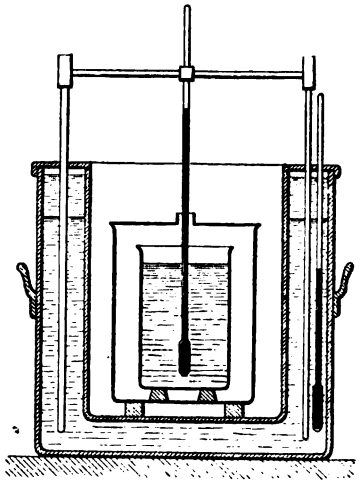

Fig. 41. — Calorimètre de Berthelot.

Son principe repose sur le fait que les chaleurs d'échauffement d'un corps varient d'une manière continue dans tout l'intervalle de température où le corps n'est soumis à aucune transformation. Si l'on porte un tel corps à la température à déterminer, et qu'on le jette alors dans un calorimètre, l'élévation de température du calorimètre permet de calculer la chaleur d'échauffement à la température cherchée (fig. 41). De la chaleur d'échauffement on déduit la température, à condition qu'on ait préalablement déterminé d'avance la loi des chaleurs d'échauffement.

Soit :

ϖ le poids du corps ;
Q_0^T la chaleur d'échauffement par unité de poids du corps de 0° à T ;
T la température à mesurer ;
ϖ' la somme du poids de l'eau et de la constante du calorimètre ;
t_1-t_0 la variation du thermomètre du calorimètre ;
$Q_{t_1}^T$ la chaleur d'échauffement par unité de poids du corps de t_1 à T ;
$Q_0^{t_1}$ la chaleur d'échauffement par unité de poids du corps de 0° à t_1 ;
c sa chaleur spécifique entre 0° et t.

La quantité de chaleur reçue par le calorimètre est $\varpi'(t_1\text{-}t_0)$ et l'on peut par suite écrire :

$$\varpi\, Q_{t_1}^T = \varpi'(t_1 - t_0).$$

Mais l'on a :

$$Q_0^T = Q_0^{t_1} + Q_{t_1}^T$$

et

$$Q_0^{t_1} = ct_1$$

d'où l'on déduit :

$$Q_0^T = ct_1 + \frac{\varpi'}{\varpi}(t_1 - t_0).$$

Les chaleurs d'échauffement Q_0^T ont été préalablement déterminées par le thermomètre à gaz. On place la masse du corps à chauffer tout à côté du réservoir du pyromètre ; l'échauffement du calorimètre par le corps donne la chaleur d'échauffement correspondant à la température indiquée par le pyromètre.

Les deux seuls corps calorimétriques jusqu'à présent employés sont le *platine* et le *nickel*. Le premier est préférable, mais a l'inconvénient de coûter cher ; le second a été proposé par H. Le Chatelier au *Congrès de l'industrie du gaz*, en 1889.

Les températures ainsi obtenues sont très exactes, et la méthode est d'une application très facile. Par contre, on ne peut dépasser 1000°, les observations sont discontinues, et il faut compter trente minutes environ pour une observation.

Les *chaleurs d'échauffement du platine,* déterminées par Pouillet et reprises par Violle, peuvent se représenter par la formule :

$$Q_{t_0}^t = \frac{317\,(t - t_0)}{10^3} + 6\,\frac{(t^2 - t_0^2)}{10^6}\,.$$

Les mesures ont été effectivement faites jusqu'à 1200° ; on a calculé les chiffres supérieurs par extrapolation. Voici les chaleurs d'échauffement jusqu'à la température de 1800° :

Chaleurs d'échauffement du platine.

TEMPÉRATURES	CHALEURS d'échauffement	TEMPÉRATURES	CHALEURS d'échauffement	TEMPÉRATURES	CHALEURS d'échauffement
100°	3,23 cal.	700°	25,13 cal.	1 300°	51,35 cal.
200°	6,58 —	800°	29,20 —	1 400°	56,14 —
300°	9,75 —	900°	33,39 —	1 500°	61,05 —
400°	13,64 —	1 000°	37,70 —	1 600°	66,08 —
500°	17,35 —	1 100°	42,13 —	1 700°	71,23 —
600°	21,18 —	1 200°	46,65 —	1 800°	76,50 —

Le platine convient surtout pour les observations très précises ; la variation de température du calorimètre doit être de 2° à 4° ; on l'observe avec un thermomètre donnant le 1/100 de degré. L'appareil utilisé est le calorimètre de Berthelot.

Les *chaleurs d'échauffement du nickel* varient d'une manière régulière à partir de 400°. Les résultats suivants ont été trouvés à la Compagnie du Gaz :

Chaleur d'échauffement du nickel par kilogramme.

TEMPÉRATURES	CHALEURS d'échauffement.	TEMPÉRATURES	CHALEURS d'échauffement.
400°	50,5 cal.	900°	117,5 cal.
500°	63,5 —	1 000°	134,0 —
600°	75,0 —	1 100°	150,0 —
700°	89,5 —	1 200°	166,0 —
800°	103,0 —		

Le nickel suffit pour la détermination des températures en métallurgie. On peut utiliser au calorimètre un thermomètre donnant seulement le 1/10 de degré, et la variation de température au calorimètre peut atteindre 5°. Généralement le poids du nickel est égal à 1/10 du poids de l'eau du calorimètre. Il est bon d'employer un calorimètre à enveloppe d'eau (fig. 42).

La masse de nickel qui constitue le corps thermométrique est généralement prise sous forme de petits cylindres de 15 à 25 millimètres de diamètre et de 10 à 30 millimètres de hauteur. Elle ne repose pas directement sur la sole du four ; elle est chauffée dans un creuset de nickel, muni d'un pied pour l'isoler de la sole, et de deux petites pattes pour pouvoir être saisi par des pinces. Le chauffage dure environ trente minutes, et l'opérateur saisit alors le creuset, et projette la masse de nickel dans le calorimètre.

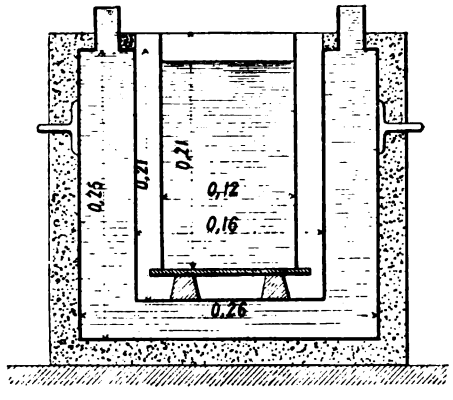

Fig. 42. — Calorimètre pyrométrique.

Le calorimètre est formé par un vase cylindrique en cuivre ou en zinc, d'une contenance de 2 litres. Il repose, au moyen d'un support en bois, au fond d'une cuve à double enveloppe, contenant de l'eau et entourée de feutre à l'extérieur. Dès que la masse de nickel est jetée dans le calorimètre, on agite l'eau avec le thermomètre à réservoir de mercure, et on observe l'augmentation de température.

Avec un thermomètre donnant le 1/10 de degré, il semble qu'il faille compter sur une incertitude de 25° au voisinage de la température de 1000°.

D. — Pyromètres a résistance électrique

La résistance électrique d'un fil métallique augmentant en même temps que la température, on a songé, depuis longtemps, à utiliser cette propriété pour déterminer la température. C'est d'ailleurs là une idée intéressante, car les variations de la conductibilité des fils sont de l'ordre de celles de la dilatation des gaz.

Il était tout indiqué de prendre comme fil métallique un fil de platine. C'est ce que fit Siemens qui choisit comme résistance un fil de platine de 1 mètre de longueur et 0,1 mm. de diamètre. Un premier fil, enroulé sur un tube de porcelaine, était monté sur un

circuit électrique et servait de corps pyrométrique. Un autre fil, exactement semblable au premier, branché en déviation sur le même circuit, servait d'étalon. Les deux circuits dérivés présentaient exactement la même résistance, de telle sorte qu'à la température ordinaire, tous les deux laissaient passer des quantités d'électricité rigoureusement égales. Il était facile de contrôler cette égalité par l'interposition d'un voltamètre sur chaque circuit dérivé, les quantités de gaz dégagés devaient être égales.

Quand la bobine thermométrique était placée dans un four, immédiatement le voltamètre qui lui correspondait donnait moins de gaz, et la différence entre le volume de ce gaz et celui dégagé sur le circuit étalon était proportionnelle à l'intensité du courant, et par suite inversement proportionnelle à la résistance des deux circuits. Par comparaison avec la température donnée par le pyromètre à air, on parvient facilement à trouver la relation existant entre la variation de résistance et la température.

Un grand nombre de physiciens et de métallurgistes s'occupèrent de la question. On s'aperçut que le fil de platine s'altérait rapidement dans la flamme, et que la résistance augmentait après chaque chauffage. Le platine s'altérait de même facilement au contact des silicates, et, au-dessus de 1200°, il émettait des vapeurs non négligeables. Cependant, dans les laboratoires, en prenant certaines précautions, on peut arriver à une grande précision.

Dans les applications industrielles, au contraire, l'application du procédé exige de très grands soins, et l'ensemble de l'appareil est trop fragile pour pouvoir donner de bons résultats. Aussi lui a-t-on maintenant partout substitué le pyromètre thermo-électrique dont l'emploi est beaucoup plus sûr et plus facile.

E. — Pyromètres thermo-électriques

Lorsque deux fils de métaux différents sont soudés à chacune de leurs extrémités et forment ainsi un circuit fermé, il suffit que les deux soudures soient à des températures différentes pour qu'un courant électrique se développe dans le circuit. On conçoit que la température puisse être ainsi déterminée, et tel est en effet le principe du pyromètre thermo-électrique.

Dès 1830, Becquerel a l'idée d'utiliser le couple platine-palladium pour la mesure des températures. Pouillet, Regnault, étudient le couple platine-fer. Ces couples présentent de telles irrégularités qu'on renonce bientôt à les utiliser. C'est alors que H. Le Chatelier reprend l'idée du pyromètre thermo-électrique; il étudie les irrégularités et reconnaît que la plupart d'entre elles proviennent du défaut d'homogénéité des métaux. Le fer, le nickel, le palladium, chauffés à température élevée, donnent des courants parasites, quelquefois très intenses, qui rendent ces métaux impropres à la détermination des températures élevées.

Les alliages de platine avec l'iridium et le rhodium ne produisent au contraire aucun courant parasite; de plus, ces métaux forment avec le *platine*, un couple thermo-électrique dont la force électromotrice est suffisamment élevée pour que les mesures en soient faciles.

Les altérations chimiques se font plus vivement sentir sur les alliages de platine avec l'iridium que sur ceux avec le rhodium. Les premiers, entre 1000° et 1200°, s'écrouissent plus facilement que les seconds et ils deviennent cassants. C'est donc au couple platine-rhodium (platine et platine à 10 p. 100 de rhodium) qu'il convenait de donner la préférence, et c'est en effet celui qui a été adopté par H. Le Chatelier, et qui a pris son nom.

Pour conserver le couple aussi longtemps que possible, il importe de le soustraire à l'action des flammes réductrices. Le platine s'altère rapidement en présence des hydrocarbures tels que l'acétylène par exemple ; de plus, un grand nombre de métaux émettent déjà des vapeurs à leur point de fusion, et, en atmosphère réductrice, ces vapeurs métalliques se fixent en partie sur le platine en formant avec lui des alliages cassants. Tel est le cas du zinc, du cuivre, de l'antimoine, de l'argent, du phosphore, etc.

1° Pyromètre thermo-électrique de H. Le Chatelier

Le pyromètre thermo-électrique, formé du couple platine et platine à 10 p. 100 de rhodium, paraît être maintenant celui qui rend les plus grands services dans les usines. Il est d'un maniement facile, et permet d'obtenir les températures d'une manière continue.

Souvent, la jonction des fils du couple se fait par simple torsion ; mais on ne sait jamais si le contact est suffisant, et il est de beaucoup préférable de souder les extrémités du couple par soudure autogène. Il suffit de maintenir ces extrémités tordues ensemble sur 4 à 5 millimètres dans la flamme d'un chalumeau oxyhydrique pour qu'elles se soudent facilement. On arrête dès que la fusion commence. Si le couple ne doit pas être soumis à des températures supérieures à 1000°, on peut faire la soudure à l'or.

Dans les usines où les pyromètres sont installés à poste fixe, il est également bon de souder toutes les jonctions du circuit électrique. Il y a lieu seulement de disposer ces soudures en des points où elles sont toutes sensiblement à la même température.

Les fils du couple sont protégés et isolés par des tuyaux de pipe ; on dispose maintenant de tuyaux de pipe à double tube qui forment un appareil peu fragile et facile à manier. On le met dans une canne

Fig. 43. — Canne de four avec pyromètre thermo-électrique de Le Chatelier.

creuse en fer si la température est inférieure à 800°, sinon on le tient dans une canne de porcelaine qui laisse seulement sortir le couple. A l'autre extrémité de la canne une poignée en bois forme une sorte de boîte où sont fixées les prises de courant (fig. 43).

Procédés de mesures. — Pour les mesures très exactes, on emploie la *méthode par opposition.* Son principe consiste à déterminer la force électromotrice du couple, en lui opposant une force électromotrice de signe contraire, qui annihile tout courant électrique dans le circuit du couple, ce qu'on constate par un galvanomètre sensible donnant un déplacement appréciable pour un courant de 10 microvolts. On obtient la force électromotrice adverse en mettant les extrémités du couple thermo-électrique en contact avec deux points convenablement choisis sur le circuit d'une pile très constante.

La méthode par opposition, très exacte, n'est guère employée que dans les laboratoires. En métallurgie, on emploie de préférence la

méthode galvanométrique d'une application moins délicate, et qui donne des résultats bien suffisamment approchés.

Elle consiste à mesurer l'intensité du courant produit dans le circuit du couple thermo-électrique. Quand la résistance du circuit reste constante, la force électromotrice est proportionnelle à l'intensité du courant.

Tous les galvanomètres très sensibles peuvent être utilisés dans les mesures d'intensité. L'un des plus employés est celui de Deprez et d'Arsonval.

Galvanomètre Deprez et d'Arsonval. — L'appareil se compose

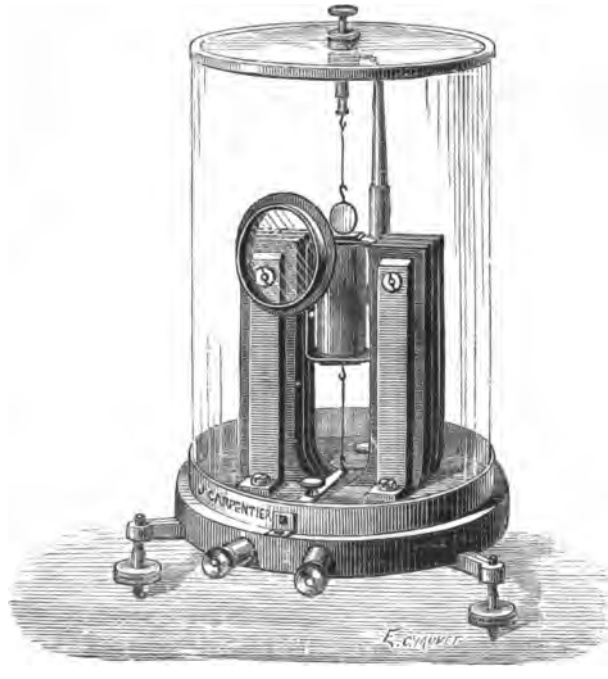

Fig. 44. — Galvanomètre Deprez et d'Arsonval.

essentiellement d'un cadre mobile en fil fin, que traverse le courant, et qui est suspendu entre les branches d'un fort aimant par deux fils verticaux tendus par lesquels entre et sort le courant. L'orientation du galvanomètre est indifférente, ce qui est un sérieux avantage pour des appareils industriels destinés à donner des indications rapides (fig. 44).

Entre les branches de l'aimant, et à l'intérieur du petit cadre mobile, est un cylindre en fer doux destiné à diminuer la *réluctance*, c'est-à-dire la résistance magnétique du circuit magnétique constitué par l'aimant fixe et l'espace compris entre les espaces polaires. Il augmente de plus l'intensité du champ aux points qu'occupent les côtés verticaux du cadre.

Le cadre mobile doit présenter une résistance aussi constante que possible malgré les variations de la température ambiante. Aussi faut-il l'établir en fils de maillechort dont la résistance varie peu avec les températures.

L'intervalle entre le cadre et l'aimant d'une part, et celui entre le cylindre de fer doux et le cadre d'autre part, doit atteindre au moins 2 millimètres. Les filaments de soie du cadre se dressent sur l'enveloppe isolante des fils métalliques, et des poussières ferrugineuses peuvent venir se coller sur l'aimant. Il peut en résulter des frottements qui limitent le déplacement du cadre, et occasionnent des erreurs graves dans les résultats trouvés.

Un courant, passant dans le cadre, tend à le mettre en croix avec le champ magnétique. Comme couple antagoniste, on utilise le couple de torsion des fils de suspension du cadre. L'un de ces fils sert de suspension au cadre, l'autre le maintient à sa partie inférieure. Si l'on tourne le cadre, l'élasticité le ramène à sa position première.

Il est très important que les fils de suspension ne prennent aucune torsion permanente pendant les opérations. Il en résulte des déplacements du zéro qui faussent les mesures. Avec des fils ronds, ces torsions sont difficiles à distinguer; c'est pour cette raison qu'il convient d'adopter pour les fils de suspension des fils aplatis au laminoir. Ces fils doivent présenter une limite élastique élevée, pour porter le cadre sans être exposés à se rompre par les chocs ; ils sont en maillechort dans les galvanomètres destinés aux mesures pyrométriques.

Quand le cadre est porté par deux fils opposés tendus, le galvanomètre doit être placé à l'abri des vibrations du sol qui rendent toute lecture impossible. Il faut que l'appareil repose sur une console métallique fixée dans un mur solide en maçonnerie.

Le plus souvent, la lecture des déviations du cadre s'effectue sur

une règle graduée en verre dépoli, disposée horizontalement à hauteur convenable. Une petite lampe envoie sa lumière sur un miroir qui projette par une petite fenêtre un faisceau lumineux avec un trait vertical noir au milieu. Ce faisceau lumineux tombe sur un miroir très léger monté parallèlement au cadre sur le fil de suspension, et est renvoyé sur la règle graduée (fig. 45).

Le déplacement de la ligne noire qui doit être au zéro de la règle quand il ne passe aucun courant, donne la tangente de l'angle de déviation du galvanomètre. La sensibilité de celui-ci est d'ailleurs

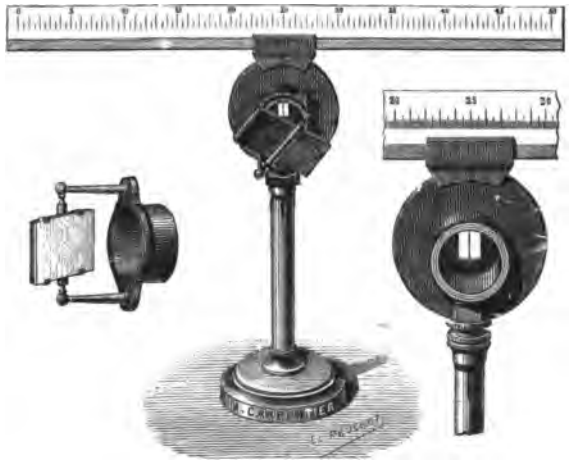

Fig. 45. — Règle graduée pour le galvanomètre de Deprez et d'Arsonval.

inversement proportionnelle au couple de torsion du fil et proportionnelle à l'intensité du champ magnétique créé par l'aimant. Le miroir est formé par une petite lentille, plan convexe, argentée sur sa face plane, qui donne des images très nettes.

Quand l'appareil est mis en place il s'agit de le tarer, c'est-à-dire qu'il y a lieu de déterminer quelles déviations correspondent à des températures données. Il est généralement commode d'effectuer plusieurs tarages, chacun correspondant à des températures plus ou moins élevées. Dans tous les cas, les tarages se font en mesurant les déviations données par le couple thermo-électrique, quand celui-ci est porté dans un milieu constituant un des repères préalablement déterminés au pyromètre à air.

Graduation de l'appareil. — L'expérience montre que pour les couples formés de platine et d'un alliage de platine, la force électromotrice en fonction de la température peut être représentée par une formule logarithmique à deux paramètres. Pour le couple de H. Le Chatelier, les expériences sont représentées par la formule :

$$\text{Log } \mathcal{E} = 1{,}2196 \text{ Log } t + 0{,}302 \text{ (} \mathcal{E} \text{ étant exprimée en microvolts).}$$

Pour déterminer ces deux paramètres, il suffit de deux expériences assez éloignées l'une de l'autre. On les choisit généralement dans la région des températures dans laquelle le couple doit être surtout employé. Il est cependant bon, en pratique, d'utiliser un plus grand nombre de points fixes pour contrôler les opérations.

Les points fixes les plus faciles à employer et connus avec une grande précision sont : l'ébullition de l'eau (100°), l'ébullition de la naphtaline (218°) ou à son défaut la fusion de l'étain (232°), l'ébullition du soufre (445°) ou à son défaut la fusion du zinc (419°), l'ébullition du zinc (915°) ou à son défaut la fusion de l'or (1 064°), la fusion du platine (1 780°).

Ces différents points fixes permettent d'ailleurs de graduer l'appareil sans avoir recours à une formule. Les températures, ainsi déterminées, sont suffisamment rapprochées pour qu'on puisse établir la courbe des déviations du galvanomètre en fonction de la température. Cette courbe donne ensuite la température correspondant à une déviation quelconque du galvanomètre.

Il est commode d'opérer plusieurs graduations simultanées en introduisant dans le circuit des résistances plus ou moins grandes. A chaque résistance correspond une courbe différente, et, suivant que la température à mesurer est plus ou moins élevée, on utilise l'une ou l'autre courbe avec la résistance correspondante.

Les points fixes, correspondant à des points d'ébullition, sont plus difficiles à déterminer que ceux correspondant à des points de fusion, mais ils sont plus précis.

Pour les points de volatilisation de l'eau, de la naphtaline, on peut simplement faire bouillir un de ces corps dans un ballon de verre et introduire le couple thermo-électrique dans le ballon un peu au-dessus de la surface du liquide. On opère aussi souvent dans un tube en verre de 15 millimètres de diamètre et d'environ 0,30 m. de

longueur fermé à sa partie inférieure. Le tube, qui porte un léger renflement à sa partie supérieure, est entouré d'amiante à partir de 70 millimètres de la partie inférieure et sur une longueur de 120 à 150 millimètres. D'autres fois on remplace l'amiante par un cylindre en plâtre ou en kaolin pour empêcher le refroidissement.

Dans sa partie inférieure, le tube contenant environ une hauteur de 40 à 50 millimètres du liquide, est chauffé par une lampe, doucement d'abord, plus fort ensuite quand le liquide bout. On règle l'ébullition de telle sorte que le tube reste bien plein de vapeur, et le couple est alors introduit dans la partie du tube revêtue d'amiante. La déviation du galvanomètre indique immédiatement le déplacement correspondant à la température du point fixe considéré.

L'ébullition du zinc se fait dans un petit creuset de porcelaine contenant environ une hauteur de 50 millimètres de zinc fondu, recouvert d'une couche assez épaisse de charbon. Par un trou du couvercle passe un petit tube mince de porcelaine qui plonge dans le métal et dans lequel on introduit le couple pyrométrique. On chauffe jusqu'à ce que les vapeurs de zinc viennent donner de petites flammes bleues autour du couvercle du creuset.

La détermination des points de fusion de métaux tels que l'étain, le plomb, le zinc se fait sans aucune difficulté. On fond le métal dans un petit creuset en porcelaine, on y introduit le couple, et on laisse lentement refroidir. Le point de solidification est nettement accusé par un palier thermométrique.

Quand il s'agit du point de fusion de l'or, on recouvre exactement la soudure du couple d'un fil d'or et on place le couple au milieu d'un petit creuset chauffé à une température un peu supérieure au point de fusion de l'or. On suit la déviation du galvanomètre. La fusion de l'or s'annonce par un léger arrêt de la déviation.

Pour le point de fusion du platine, on peut utiliser la soudure même des fils du couple. Un opérateur fait la soudure au chalumeau oxyhydrique, l'autre lit la déviation correspondant à la fusion.

2° Différents types de galvanomètres

Le galvanomètre de Deprez et d'Arsonval, renvoyant un rayon lumineux sur une règle transparente graduée, constitue l'appareil de

mesure le plus sensible. Il est utile que l'observateur ait sous la main un commutateur permettant de ramener l'appareil au zéro, ou de renverser le sens du courant dans le galvanomètre. Les déviations doivent être égales et de signes contraires dans chaque sens.

Un tel galvanomètre ne saurait être établi dans un atelier d'usine ; il est trop sensible aux trépidations, et en réalité, on ne peut que difficilement le transporter. Il rend au contraire de grands services, quand il est installé à poste fixe, dans le bureau de l'ingénieur, à l'abri des trépidations. S'il s'agit par exemple d'étudier la marche d'un

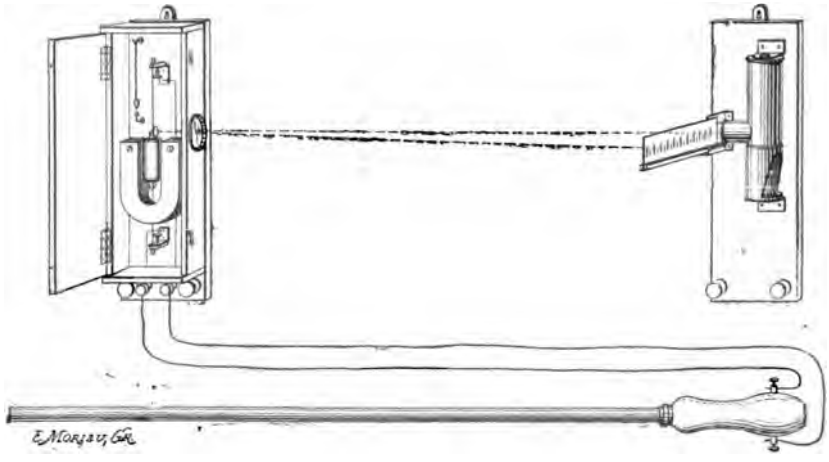

Fig. 46. — Installation d'un pyromètre électrique de Le Chatelier avec canne pyrométrique et galvanomètre appliqué au mur.

haut fourneau, différents couples thermo-électriques placés l'un dans une tuyère, un autre au gueulard du haut fourneau, un autre dans les appareils de réchauffage de l'air, indiquent toutes les variations d'allure. Les circuits de ces couples viennent aboutir à des commutateurs voisins du galvanomètre, et l'ingénieur peut, à chaque instant, avec un seul galvanomètre, mesurer les températures aux points munis de couples thermo-électriques. Il est bien entendu que, dans ce cas, chaque circuit doit posséder une graduation spéciale.

On conçoit qu'on ait songé, en métallurgie, à simplifier autant que possible les observations galvanométriques, mais dans presque tous les appareils, le galvanomètre d'Arsonval plus ou moins modifié a été conservé.

Parmi les galvanomètres les plus en usage, il y a lieu de citer

celui de H. Le Chatelier, à miroir réfléchissant un trait lumineux sur une règle graduée, facilement transportable et qui peut se fixer le long d'un mur. Les déviations du galvanomètre Carpentier, également transportable, sont lues à l'aide d'un microscope.

On construit aussi maintenant des galvanomètres à aiguille. C'est ainsi que la maison Siemens et Halske a étudié un appareil à aiguille

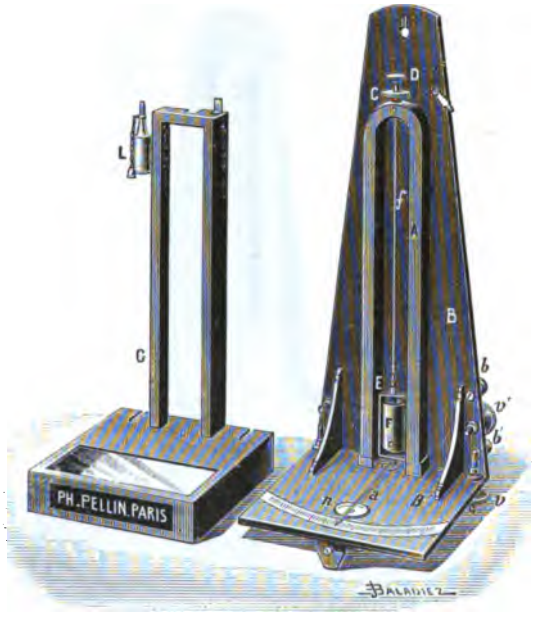

Fig. 47. — Galvanomètre à lecture directe de Le Chatelier.

dont la résistance est de 350 ohms. Chaque division du cadran correspond à 10 microvolts. Une seconde graduation donne directement la température correspondant au couple vendu en même temps que l'appareil. L'établissement des couples platine et platine rhodié est d'ailleurs maintenant si parfait, que la même graduation en température peut servir pour plusieurs couples.

A citer également un nouveau galvanomètre à aiguille construit sur les indications de H. Le Chatelier, par la maison Pellin, de Paris (fig. 47). Le fil de suspension est très long, de 1/10 de millimètre, en platine à 10 p. 100 de nickel, aplati au laminoir. Le fil inférieur est constitué par une spirale d'un fil de 1/20 de millimètre de

même composition. Cette spirale est noyée dans le noyau de fer doux du galvanomètre pour que sa température reste constante.

Pyromètres enregistreurs. — Tels qu'ils ont été décrits, les galvanomètres précédents exigent, pour les mesures de température, la

Fig. 48. — Galvanomètre enregistreur de Le Chatelier.

présence d'un observateur. Il est important, pour le contrôle des opérations métallurgiques, d'enregistrer d'une manière continue la température en certains points. C'est dans ce but qu'ont été créés les pyromètres enregistreurs.

Le galvanomètre à miroir est facile à transformer en enregistreur; il suffit d'enfermer l'ensemble de l'appareil dans une chambre noire, et le rayon lumineux, renvoyé par le miroir, vient impressionner un papier photographique qui se déroule avec une vitesse déterminée.

Cette méthode peut paraître un peu compliquée comme application, mais une grande difficulté s'oppose à l'enregistrement habituel par une aiguille sur un cylindre. Le frottement de la plume ou du pinceau constitue une résistance trop grande pour le couple moteur qui actionne le cadre du galvanomètre, et l'aiguille d'enregistrement s'arrête en certains points ou se meut avec un retard plus ou moins grand.

Le nouveau galvanomètre de H. Le Chatelier, établi par la maison Pellin, résout le problème d'une manière très satisfaisante. L'index de l'aiguille indicatrice se meut au-dessus d'un rouleau enregistreur qu'il ne touche pas normalement; l'aiguille est donc normalement libre et rien ne vient gêner son déplacement. Le rouleau fonctionne à la manière ordinaire, mais il est monté sur une sorte de châssis qui, à des intervalles réguliers, se soulève légèrement et met, pendant un temps très court, le rouleau au contact de l'index. Celui-ci dépose une petite goutte d'encre sur le papier et redevient libre immédiatement. On obtient ainsi une courbe d'enregistrement, formée de points, qui donne toutes les variations de la température pendant la durée de l'enregistrement.

La figure 48 représente le galvanomètre enregistreur de H. Le Chatelier; le galvanomètre à lecture directe n'en diffère que par la suppression du système enregistreur.

L'appareil comprend un grand aimant A, en acier au tungstène fixé verticalement sur un bâti rectangulaire B.

Le système de suspension est un fil de platine *f*, de 1/10 de millimètre laminé méplat à 2/100 de millimètre. Il supporte un cadre mobile E, formé par un enroulement de fils de maillechort de 2/10 de millimètre, et est en communication électrique avec la bobine de fils de maillechort.

L'autre extrémité du fil de la bobine est reliée à une spirale de platine de 1/20 de millimètre logée à l'intérieur d'un cylindre de fer doux F, destiné à éviter les variations de température. Ce cylindre est en communication avec une borne constituant le second pôle de l'appareil.

Une aiguille *a*, en aluminium, fixée à la partie supérieure du cadre, se meut sur une division et la course totale peut indiquer les températures jusqu'à 1 000° et 1 800°, suivant la résistance installée sur le circuit.

Le fil de platine est suspendu entre les branches de l'aimant à un crochet dont la tige filetée porte un bouton D et tourne dans le manchon à bouton moleté C. Ce manchon C peut tourner librement dans un trou percé à la partie supérieure de l'aimant.

Sous le bâti du galvanomètre, supporté par trois pieds à vis calantes, de 0,12 m. de hauteur, se trouve le système enregistreur. Celui-ci comprend un mouvement d'horlogerie avec échappement à ancre, suspendu au bâti et bien équilibré. Il actionne un tambour d'aluminium sur lequel on enroule la feuille de papier pour l'enregistrement. Le tambour fait un tour complet en vingt-quatre heures.

Une caisse actionnée par le mouvement d'horlogerie met le tambour en contact, pendant vingt à vingt-cinq secondes, avec le petit réservoir d'encre que porte l'aiguille du galvanomètre, puis l'en éloigne rapidement. Le contact a lieu toutes les quatre minutes, et les points d'enregistrement sont à 8/10 de millimètre les uns des autres.

Le galvanomètre est muni de trois bornes derrière le bâti qui porte l'aimant. Le fil de platine doit toujours être attaché à la borne n° 1 ; le fil de platine rhodié peut être fixé aux bornes n° 2 et n° 3, suivant qu'on veut envoyer directement le courant dans le galvanomètre, ou le faire passer dans une bobine placée derrière l'appareil.

Une application importante des pyromètres enregistreurs a été faite à la détermination des points de transformation dans les métaux tels que le fer, le nickel, etc., mais les courbes ainsi obtenues ne sont pas en général à assez grande échelle pour qu'on puisse y distinguer facilement la présence de points de transformation où la chaleur dégagée ou absorbée par le métal est très faible. La question a été résolue par Roberts Austen.

Au voisinage immédiat du métal à étudier, dans le même tube, se trouve une petite masse de platine dont la température est exactement la même que celle du métal. A l'intérieur du métal est placé un couple thermo-électrique platine et platine rhodié et le fil de platine traverse la masse de platine à l'intérieur de laquelle il est soudé à un autre fil de platine rhodié. Le platine ne présente aucun point de transformation ; entre deux de ses points de transformation le métal est ainsi à la même température que le platine. Un galvanomètre très sensible enregistre les variations de température entre

les deux corps ; ces variations sont à peu près nulles normalement, mais si le métal passe par un point de transformation, immédiatement une différence de température s'accuse sur la courbe d'enregistrement et indique le point précis auquel s'effectue la transformation.

F. — Pyromètres optiques

Tout corps chauffé à une température suffisante émet des radiations calorifiques et des radiations lumineuses. Il possède ce qu'on appelle un *pouvoir émissif*. Les radiations calorifiques n'ont pas été jusqu'à présent utilisées dans les mesures de températures des fours de l'industrie métallurgique ; au contraire, c'est en se fondant sur les radiations lumineuses et visibles, qu'on a déterminé depuis longtemps une échelle de températures qui donnait des points de repères plus ou moins approximatifs.

Maintenant encore, quelques usines n'ont d'autres moyens de repérer la température que l'observation à l'œil nu de la couleur apparente de l'objet chauffé. Pour définir cette couleur, on a adopté une série de dénominations, auxquelles les mesures faites avec des pyromètres ont attribué approximativement les températures suivantes :

Dénomination.	Température.
Rouge naissant	525°
Rouge sombre	700°
Rouge cerise naissant	800°
Rouge cerise proprement dit	900°
Rouge cerise clair	1000°
Orange foncé	1100°
Orange clair	1200°
Blanc	1300°
Blanc soudant	1400°
Blanc éblouissant	1500°

Au delà de 1500° il est impossible à l'œil de distinguer les diverses températures.

Appliquée seulement dans les limites indiquées, on conçoit combien cette méthode d'observation est sujette à erreur. D'abord elle donne lieu à une détermination essentiellement contingente, qui varie beaucoup avec les observateurs ; en second lieu, les différents

corps émettent des radiations de différentes couleurs qui ne sont aucunement comparables entre elles. Elles dépendent en effet du pouvoir émissif des différents corps pour les radiations de diverses longueurs d'onde, et, à la même température, ces différents corps paraissent diversement colorés.

Le noir de fumée a un faible pouvoir diffusif et un grand pouvoir émissif. Ces deux pouvoirs varient d'ailleurs en sens inverse tout en restant complémentaires l'un de l'autre (loi de Kirchof). On prend généralement comme mesure du pouvoir émissif le rapport de l'intensité de la radiation du corps considéré à celle du noir de fumée à la même température. La mesure du pouvoir diffusif est le rapport de l'intensité de la radiation diffusée à la radiation incidente. La somme de ces deux rapports est égale à l'unité.

Il semble qu'on puisse définir la température par la mesure de l'intensité des radiations lumineuses, et en effet, cette idée a été appliquée par trois méthodes considérant, l'une l'intensité totale de la radiation lumineuse, la seconde l'intensité d'une longueur d'onde déterminée, la troisième l'intensité relative de certaines radiations de longueurs d'onde également déterminées.

La première méthode, mal définie, n'a pas reçu d'applications pratiques. La seconde est réalisée dans le pyromètre optique de H. Le Chatelier, la troisième caractérise la lunette Mesuré et Houël.

1° *Pyromètre optique de Le Chatelier.* — Le principe de la méthode réside dans la comparaison d'une radiation déterminée du corps incandescent avec la même radiation d'un faisceau lumineux donné par une lampe à lumière aussi constante que possible.

L'appareil consiste donc en un véritable photomètre, qui a pour but de mesurer l'éclat d'une unité de surface. Il comprend essentiellement une lunette avec objectif et oculaire, par laquelle on regarde le corps dont on veut déterminer la température. Un tube branché à angle droit sur celui de la lunette, envoie dans l'oculaire, par un miroir à 45° placé à la rencontre des deux tubes et au foyer de l'objectif, un second faisceau lumineux produit par une petite lampe de comparaison (fig. 49 et 50).

Devant l'objectif se trouve un œil de chat, sorte de diaphragme d'ouverture variable, qui limite la surface utile de l'objectif. Au delà

de l'œil de chat, une monture à rainures peut recevoir des verres foncés absorbants. Devant l'oculaire, un verre monochromatique ne laisse passer que les radiations d'une longueur d'onde déterminée. On emploie soit le verre rouge au cuivre avec lequel on peut faire des observations à basse température, soit un verre vert qui ne convient que pour des températures plus élevées.

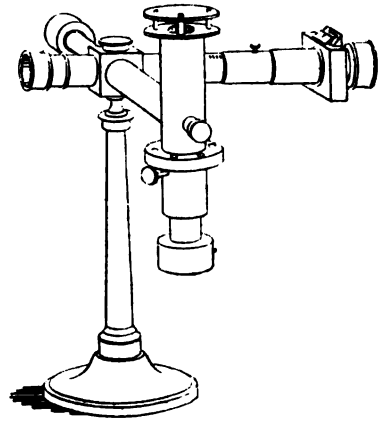

Fig. 49. — Vue perspective du pyromètre optique de Le Chatelier.

Devant la lampe, un diaphragme limite le faisceau utile et on peut également introduire des verres absorbants entre le diaphragme et la lampe. Ces verres absorbants sont colorés par des oxydes de nickel et de cobalt qui ne donnent aucune bande d'absorption. Chacun d'eux ne laisse passer que 1/25 de la lumière reçue.

L'image du corps ainsi que celle de la lampe sont juxtaposées, et

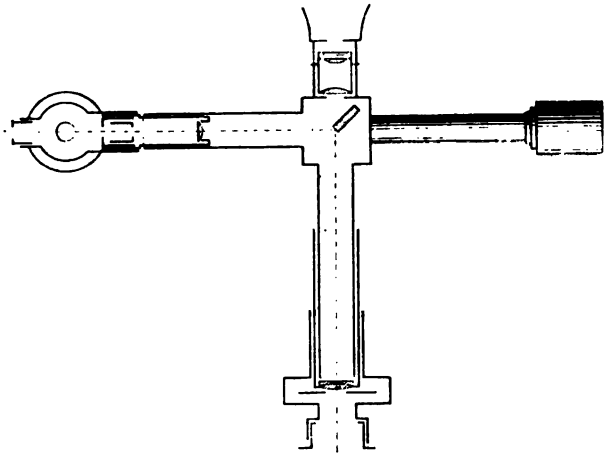

Fig. 50. — Coupe horizontale du pyromètre optique de Le Chatelier.

on peut faire varier l'intensité de chacune par des verres absorbants de manière à obtenir exactement la même intensité pour les deux images. L'ouverture de l'œil de chat, réglée par une vis graduée, permet également de faire varier l'intensité de l'image du corps.

L'appareil ne peut donner des mesures exactes que si les deux faisceaux de lumière pénètrent intégralement dans l'œil, ce qui se vérifie si les images des deux objectifs dans l'oculaire se superposent. Il faut aussi que la flamme de comparaison ait toujours un éclat constant.

La graduation a été faite par H. Le Chatelier, en admettant que le pouvoir émissif du rouge est égal à l'unité. La loi de variation de l'intensité des radiations rouges en fonction de la température est représentée par la formule :

$$I = 10^{6,7} . T^{-\frac{3210}{T}} \text{ (T température absolue).}$$

L'unité d'intensité correspond à la région la plus brillante de la flamme d'une bougie.

Les chiffres qui résultent de cette formule sont les suivants :

INTENSITÉS	TEMPÉRATURES	INTENSITÉS	TEMPÉRATURES
0,00008	600°	3,35	1 400°
0,0046	800°	12,90	1 600°
0,078	1 000°	39,00	1 800°
0,64	1 200°	93,00	2 000°

Cette graduation s'applique à tous les corps placés dans un four à la même température, et à tous les corps noirs quelle que soit la température qui les entoure. Pour les corps qui ont un pouvoir émissif relativement faible et qui sont exposés à l'air libre, en dehors d'un four, une graduation spéciale est nécessaire. Dans le four, en effet, les radiations du pouvoir diffusif viennent s'ajouter aux radiations du pouvoir émissif, et la somme est égale à l'unité. Quant au pouvoir émissif du charbon, de l'oxyde de fer, on peut admettre qu'il est égal à l'unité.

Il est à remarquer qu'il ne faut jamais regarder les flammes des fours qui donnent des températures absolument erronées.

2° *Lunette Mesuré et Houël.* — La lunette de Mesuré et Houël compare l'intensité relative de radiations différentes. Elle est basée sur le principe suivant : lorsqu'un rayon polarisé rectiligne traverse une lame de quartz taillée perpendiculairement à l'axe optique, il subit

une rotation qui dépend de la longueur d'onde du rayon considéré. L'angle de rotation est à peu près inversement proportionnel au carré de la longueur d'onde (fig. 51).

L'appareil comprend essentiellement un polariseur P et un analyseur A entre lesquels se trouve la lame de quartz Q, taillée perpendiculairement à l'axe. Si l'on fait tomber sur le polariseur un faisceau de lumière composée, un certain nombre des radiations du spectre sont supprimées, et on constate dans celui-ci des bandes d'absorption dont l'espacement dépend de l'épaisseur du quartz, et de la position de l'angle des nicols. La lunette est disposée de manière à arrêter toutes les radiations du centre du spectre.

Le réglage à l'extinction du polariseur et de l'analyseur donne le

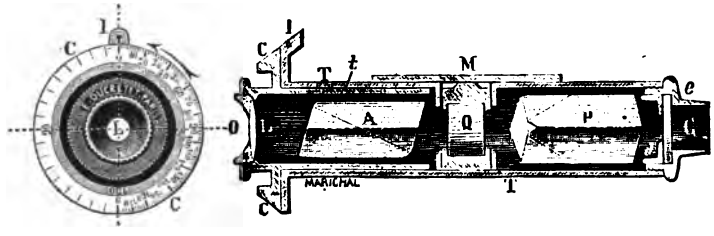

Fig. 51. — Vue en bout et coupe longitudinale de la lunette pyrométrique de Mesuré et Houël.

zéro de la graduation du cercle CC, mobile devant l'index fixe I. La monture M permet l'enlèvement facile du quartz Q, si l'on a à vérifier le réglage des nicols.

Une loupe L vise l'ouverture opposée C, garnie d'une glace parallèle ou d'un verre dépoli diffusant.

Les radiations d'un corps incandescent varient avec la température ; en regardant dans la lunette un corps qui s'échauffe, par exemple, on observe une teinte composée de couleur variable. D'un autre côté, si l'on fait tourner l'analyseur en regardant un corps incandescent à une température déterminée, on observe des variations de teinte, et on constate que les variations sont plus rapides dans une certaine position de l'analyseur. La coloration passe brusquement du rouge au vert, et entre ces deux colorations se manifeste une teinte, dite *teinte sensible*, facile à reconnaître. De même cette teinte sensible se manifeste à un moment donné quand on suit les variations de tem-

pérature d'un corps, et elle ne subsiste que dans un intervalle de température très petit.

Pour obtenir la teinte sensible dans l'observation d'un corps incandescent, il faut donc tourner le nicol analyseur d'un certain angle qu'on mesure sur le cercle gradué qu'entraîne l'analyseur.

A chaque température correspond une teinte sensible pour un certain angle de l'analyseur, et, par l'observation de corps dont on détermine la température, soit au pyromètre électrique, soit au pyromètre à air, on établit la courbe des températures en fonction des angles. Dans la détermination de la température d'un corps, il suffit donc de lire l'angle correspondant à la teinte sensible pour obtenir immédiatement sur la courbe la température cherchée.

Les températures ainsi obtenues à l'aide des pyromètres optiques sont loin de donner la précision du pyromètre électrique. Dans la lunette Mesuré et Houël, chaque observateur a en quelque sorte sa teinte sensible, et, par suite, il doit établir pour lui-même une courbe des températures. Le pyromètre optique de Le Chatelier exige une intensité lumineuse toujours égale de la lampe de comparaison, et cette égalité est bien difficile à réaliser.

Dans certains cas, cependant, il est nécessaire de recourir aux appareils optiques; tel est le cas pour la mesure des températures supérieures à la fusion du platine, pour celle des températures des produits passant aux laminoirs. Enfin ces pyromètres permettent de déterminer la température de fils minces chauffés, dont aucun autre procédé ne peut donner la température.

G. — Montres fusibles

Principe. — Les divers procédés pyrométriques précédemment décrits s'appliquent mal à la détermination de la température de fusion de certains corps composés qui passent par un état intermédiaire pâteux. Il en est ainsi de la plupart des laitiers et des scories dont la température de fusion n'est que difficilement fixée par le pyromètre électrique.

Il semble plus rationnel d'examiner la manière dont ces corps se comportent à des températures successivement croissantes, par comparaison avec certains corps analogues, constituant des types préa-

lablement étudiés. Ces types sont désignés sous le nom de *montres fusibles;* ce sont des corps vitreux, moulés en forme de pyramides triangulaires. Les pyramides, fixées sur un plateau de terre réfractaire, sont placées dans un four, et, à une température déterminée, la partie supérieure d'une montre s'incline et se courbe, et quand elle est à moitié courbée, la pointe de la pyramide dirigée vers le bas, on dit que la montre est fondue. On mesure à ce moment la température avec un pyromètre électrique, et la température qu'il donne indique le point de fusion de la montre courbée (fig. 52).

En réalité, il est plus exact de substituer au terme *température de*

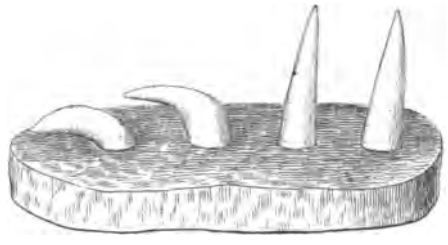

Fig. 52. — Affaissement des montres de Seger.

fusion celui de *température d'affaissement*. A cette température, en effet, les éléments constituant la montre se combinent pour former une phase homogène, et, si l'on désigne par *température de formation*, celle qui correspond à la combinaison des éléments, cette température de formation coïncide très sensiblement avec la température d'affaissement. Il n'en est pas de même de la fusion proprement dite, car la phase toute formée fond parfois à une température inférieure à celle d'affaissement.

Quoi qu'il en soit, on dispose là d'un procédé commode et très suffisamment approché pour déterminer les températures d'affaissement des diverses scories et laitiers; il suffit en effet d'avoir à sa disposition une série de montres fusibles, s'affaissant à des températures successivement croissantes. Les éléments du laitier à étudier sont moulés dans la forme des montres, et, en chauffant simultanément dans le four cette montre avec les montres types, on constate que la première s'affaisse après la montre type n, et avant la montre type $n + 1$. On en conclut que le point d'affaissement du laitier

étudié est compris entre les températures d'affaissement des montres n et $n + 1$ dont les valeurs sont connues.

L'idée des montres fusibles a été appliquée pour la première fois par Lauth et Vogt, avant 1882, à la manufacture de Sèvres. Ils n'usaient que de quelques montres repères correspondant aux températures à atteindre dans les fours.

En 1886, Seger, directeur d'un laboratoire de recherches céramiques, à la Manufacture Royale de Berlin, publia un important mémoire établissant la composition de montres fusibles à des températures distantes l'une de l'autre de 20° ou de 30°. Les températures de fusion variaient de 600° à 1 800°.

Montres de Seger. — On désigne aussi ces montres sous les noms de *cônes de Seger* ou de *pyramides de Seger.*

Les matières premières qui interviennent dans les montres sont les suivantes :

Sable quartzeux pur;
Feldspath de Norvège;
Carbonate de calcium pur;
Kaolin de Zettlitz (SiO^2 : 46,9 — Al^2O^3 : 36,8 — Fe^2O^3 : 0,8 — Alcalis : 1,1 —Eau : 12).

Aux montres peu fusibles on ajoute de l'alumine, aux montres très fusibles on ajoute de l'oxyde ferrique ou de l'oxyde de plomb, du carbonate de sodium, de l'acide borique.

Les montres ont la forme d'une pyramide triangulaire de 15 millimètres de côté sur 50 millimètres de hauteur.

Les numéros, la composition et la température de fusion de la série des montres établies par Seger sont reproduits dans le tableau ci-après.

Pour mesurer la température d'un four, il suffit d'y porter, montées sur une plaque de terre réfractaire, quelques montres dont la température de fusion est voisine de celle estimée à l'œil. La température cherchée est entre la dernière montre fondue et la première montre non fondue.

Montres fusibles de Seger.

Nos	TEMPÉRATURE	COMPOSITION		Nos	TEMPÉRATURE	COMPOSITION	
		Al^2O^3	SiO^2			0,3 K^2O + 0,7 CaO	Al^2O^3 + 10 SiO^2
38	1890°	1	1	21	1550°	1	4,4
36	1850°	1	1,5	20	1530°	1	3,9
35	1830°	1	2,0	19	1510°	1	3,5
34	1810°	1	2,5	18	1490°	1	3,1
33	1790°	1	3,0	17	1470°	1	2,7
32	1770°	1	4,0	16	1450°	1	2,4
31	1750°	1	5,0	15	1430°	1	2,1
30	1730°	1	6,0	14	1410°	1	1,8
29	1710°	1	8,0	13	1390°	1	1,6
28	1690°	1	10,0	12	1370°	1	1,4
		0,3 K^2O + 0,7 CaO	Al^2O^3 + 10 SiO^2	11	1350°	1	1,2
				10	1330°	1	1,0
27	1670°	1	20,0	9	1310°	1	0,9
26	1650°	1	7,2	8	1290°	1	0,8
25	1630°	1	6,6	7	1270°	1	0,7
24	1610°	1	6,0	6	1250°	1	0,6
23	1590°	1	5,4	5	1230°	1	0,5
22	1570°	1	4,9	4	1210°		

Nos	TEMPÉRATURE	COMPOSITION				
		0,3 K^2O + 0,7 CaO	Al^2O^3	Fe^2O^3	SiO^2	Bo^2O^3
4	1210°	1	0,5	»	4	»
3	1190°	1	0,45	0,05	4	»
2	1170°	1	0,40	0,10	4	»
1	1150°	1	0,30	0,20	4	»
01	1130°	1	0,30	0,20	3,95	0,05
02	1110°	1	0,30	0,20	3,90	0,10
03	1090°	1	0,30	0,20	3,85	0,15
04	1070°	1	0,30	0,20	3,80	0,20
05	1050°	1	0,3	0,20	3,75	0,25
06	1030°	1	0,3	0,2	3,70	0,30
07	1010°	1	0,3	0,2	3,65	0,35
08	990°	1	0,3	0,2	3,60	0,40
09	970°	1	0,3	0,2	3,55	0,45
010	950°	1	0,3	0,2	3,50	0,50
		0,5 Na^2O + 0,5 PbO				
011	920°	1	0,8	»	3,6	1,0
012	890°	1	0,75	»	3,5	1,0
013	860°	1	0,70	»	3,4	1,0
014	830°	1	0,65	»	3,3	1,0
015	800°	1	0,60	»	3,2	1,0
016	770°	1	0,55	»	3,1	1,0
017	740°	1	0,50	»	3,0	1,0
018	710°	1	0,40	»	2,8	1,0
019	680°	1	0,30	»	2,6	1,0
020	650°	1	0,20	»	2,4	1,0
021	620°	1	0,10	»	2,2	1,0
022	590°	1	0,10	»	2,0	1,0

CHAPITRE XII

PRODUCTION DE LA CHALEUR

Généralités. — Les divers modes d'énergie peuvent tous être transformés en chaleur. L'énergie électrique, par exemple, intervient souvent en métallurgie pour la réalisation de très hautes températures, et c'est ainsi que sont obtenus certains métaux dont les oxydes sont difficilement réductibles.

Dans la plupart des opérations métallurgiques, il n'y a généralement pas besoin de températures si élevées; les réactions ordinaires s'effectuent presque toujours au-dessous de 1 600°, et, sauf dans certains cas particuliers, où l'on ne dispose que d'énergie mécanique et d'énergie électrique, il semble peu avantageux d'appliquer ces modes d'énergie à la production de la chaleur.

Souvent, dans des opérations spéciales, on a recours à la transformation de l'énergie chimique de certains éléments tels que le silicium, le manganèse, le soufre, le carbone, le phosphore, le fer. Mais en fait, dans l'état actuel de nos connaissances, le moyen le plus économique pour produire de la chaleur est la *combustion proprement dite*. Elle consiste dans la transformation en chaleur de l'énergie chimique des corps désignés sous le nom de *combustibles*.

On utilise, en métallurgie, toutes les variétés des combustibles ordinaires : bois, tourbe, houilles de toutes les catégories, pétroles, hydrocarbures gazeux, etc... Suivant les circonstances locales et les opérations à effectuer, on produit la chaleur nécessaire à la transformation des métaux en brûlant par l'air l'un ou l'autre de ces combustibles.

Au point de vue de la production de la chaleur, il y a lieu d'examiner successivement les *modes de combustion* des trois groupes en lesquels peuvent se diviser les combustibles, savoir les *combustibles*

gazeux, les *combustibles liquides*, les *combustibles solides*. On étudie ensuite individuellement les divers combustibles dans leurs propriétés chimiques et physiques, et dans la manière dont ils se comportent à la combustion.

I. — Combustion des gaz.

A. — Principes généraux

Brûleur Bunsen. — Le brûleur Bunsen, à gaz d'éclairage était autrefois exclusivement employé dans les laboratoires au chauffage des appareils. Ses applications se sont multipliées, depuis qu'on a eu l'idée d'utiliser la chaleur à haute température, produite par la combustion du gaz, à rendre incandescents certains oxydes, dont les radiations lumineuses sont particulièrement favorables pour l'éclairage.

Cet appareil constitue un excellent exemple pour l'étude de la combustion des gaz (fig. 53).

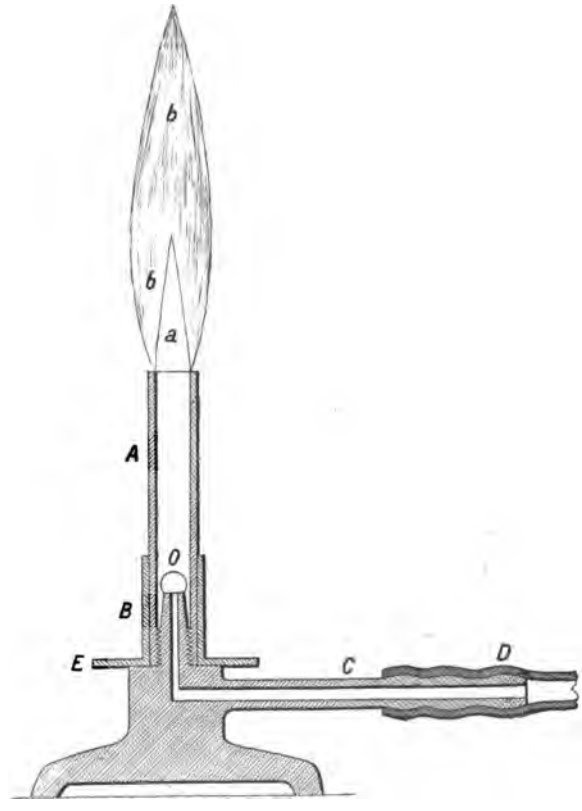

Fig. 53. — Brûleur Bunsen ; coupe verticale.

La combustion a lieu à l'extrémité d'un tube vertical de 8 à 20 millimètres de diamètre, haut de 0,10 m. à 0,12 m. A la base du tube, le gaz arrive par un ajutage, généralement convergent et de très petit diamètre, qui débouche à la hauteur d'un orifice d'entrée d'air. Par suite de sa vitesse, le gaz aspire l'air et se mélange avec lui dans le tube, où se forme une phase gazeuse hors d'équilibre. Le

mélange explosif ainsi obtenu est allumé à l'orifice supérieur du tube.

Quand le gaz et l'air sont en proportions convenables pour que le gaz brûle complètement, sans excès d'air, on obtient une flamme légèrement teintée, très chaude. Immédiatement au-dessus de l'orifice du tube, se remarque un cône bleu *a*, dans lequel ne s'effectue aucune combustion. Il est formé par le mélange explosif, et sa température est peu élevée, ainsi qu'on s'en assure par l'introduction d'un fil métallique qui n'y rougit même pas. La hauteur du cône est d'autant plus grande que la vitesse du mélange gazeux est plus considérable. Sa surface correspond évidemment à une surface isotherme, dont la température est précisément celle qu'on peut appeler la température d'inflammation du gaz.

Si, tout en conservant la même composition du mélange explosif et le même débit, on augmente le diamètre du tube du brûleur, la vitesse plus faible des gaz donne un cône plus bas, qui s'aplatit complètement quand le diamètre est suffisamment grand. A ce moment, la vitesse d'inflammation est égale à la vitesse du mélange, et une nouvelle augmentation du diamètre a pour effet de faire rentrer la flamme dans le tube, où le gaz brûle alors à son ajutage d'arrivée.

Les mêmes effets sont obtenus en fermant progressivement à la fois le robinet de gaz et l'admission de l'air dans un brûleur Bunsen de dimensions déterminées.

La zone de combustion *b* commence à la base du cône, elle se développe ensuite au-dessus de la pointe de celui-ci en une flamme plus ou moins volumineuse suivant le débit du mélange explosif. Autour de cette zone, une seconde zone, presque invisible, résulte de la combustion des dernières parcelles de gaz par l'air ambiant.

Si l'on diminue l'arrivée du gaz, tout en conservant la même quantité d'air, la flamme devient moins chaude, par suite de l'excès d'air qu'elle doit porter à la température de combustion. Quand la proportion de gaz devient trop faible, le brûleur s'éteint.

Vient-on au contraire à augmenter la quantité du gaz combustible par rapport à l'air, la flamme prend un aspect violacé, puis rougeâtre qui est dû à la présence de particules de carbone incandescent. Elle devient éclairante, et, bien qu'une partie du gaz soit brûlé par l'air ambiant, une autre partie échappe toujours à la combustion et constitue une perte notable. La température baisse à mesure que le gaz

combustible arrive en plus grande abondance. La flamme est fuligineuse ; elle noircit les corps froids qu'on tente d'y chauffer, en déposant sur eux une couche de carbone dissocié et non brûlé.

Quantité d'air nécessaire à la combustion. — L'analyse chimique immédiate ou élémentaire de la phase gazeuse combustible permet de calculer la quantité d'air nécessaire pour brûler tous les éléments combustibles que contient la phase. Les gaz utilisés en métallurgie sont bien rarement formés exclusivement d'éléments combustibles. En plus de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène et des hydrocarbures, ils contiennent très souvent, et cela dans une grande proportion, de l'anhydride carbonique, de l'azote et de la vapeur d'eau. Tel est le cas du gaz produit par les gazogènes et par les hauts fourneaux. Les gaz de fours à coke sont au contraire très riches en éléments combustibles, et, après le traitement subi pour la séparation des produits condensables, ils n'ont qu'une faible teneur en gaz inertes.

La plus haute température de combustion, avec de l'air froid comme comburant, est obtenue quand la proportion de l'air est exactement celle nécessaire pour brûler le gaz. C'est ce qu'on désigne sous le nom de *combustion complète*. Les fumées ne doivent plus contenir aucune parcelle de gaz combustible. Les constituants de la phase gazeuse résultant de la combustion complète sont au maximum de saturation ; leur potentiel chimique est abaissé à la valeur minima qui peut être obtenue par la combustion.

Si les gaz combustibles sont en excès par rapport à l'air, la combustion est forcément *incomplète*. Tout le gaz en trop représente une quantité plus ou moins grande d'énergie non utilisée, et en réalité perdue. De plus, il produit un effet nuisible en abaissant la température de combustion.

L'expérience montre que, pour obtenir une combustion complète, il est nécessaire d'admettre un peu plus d'air, 5 à 10 p. 100 environ, que la quantité strictement nécessaire pour la combustion. Ce n'est pas là, d'ailleurs, une condition suffisante ; il faut encore que le gaz et l'air soient suffisamment bien mélangés, pour que la réaction ait lieu entre les molécules différentes. Le mélange ne peut se faire qu'à l'entrée du four ou dans le four même, car, il suffit d'un simple ralentissement dans la vitesse de ce mélange explo-

sif, pour que se produisent de très dangereuses explosions.

Voici les quantités d'air théoriques nécessaires pour brûler quelques gaz combustibles, et celles qu'il convient d'employer pour obtenir une combustion complète. Toutes les quantités de gaz et d'air sont exprimées en volumes mesurés à la température et à la pression ordinaires.

GAZ COMBUSTIBLES (un volume)	VOLUME DE L'AIR	
	Théorique.	Effectivement nécessaire.
Oxyde de carbone (CO)	2,5	2,6 — 2,9
Hydrogène (H^2)	2,5	2,6 — 2,9
Formène (CH^4)	7,5	8,0 — 8,5
Etylène (C^2H^4)	15,0	16,0 — 17,0
Acétylène (C^2H^2)	12,5	13,2 — 14,0

Ces chiffres appliqués à un gaz de composition connue, par exemple à un gaz de gazogène contenant en volume :

$$CO : 0,20 — H^2 : 0,10 — CO^2 : 0,05 — H^2O : 0,02 — Az^2 : 0,63$$

donnent immédiatement le volume d'air nécessaire à la combustion. Pour 1 volume du gaz ci-dessus, il faut compter 0,79 à 0,83 vol. d'air pour obtenir une combustion complète.

B. — Transformations des mélanges explosifs

Un mélange de gaz combustible et d'air ou d'oxygène est un système hors d'équilibre. Il suffit, par suite, de supprimer les résistances passives qui le maintiennent à l'état de repos chimique, pour qu'il s'effectue une transformation complète et non réversible. Si les résistances passives ne sont que partiellement supprimées, un nouvel état de repos chimique s'établit et la transformation, bien qu'encore irréversible, est plus ou moins incomplète.

Les principaux facteurs qui interviennent pour produire la transformation sont : l'action de la chaleur, celle de la pression, certaines actions de présence et en particulier l'action des corps poreux.

1° *Action de la chaleur.* — La chaleur, produisant une élévation de température, est l'agent le plus actif pour diminuer les

résistances passives ou pour les supprimer entièrement. Vient-on à chauffer un mélange hors d'équilibre à une certaine température, la transformation commence, mais elle est très lente et s'arrête à une certaine limite. La vitesse et la limite de la transformation augmentent avec la température, et à un certain moment, il y a réaction brusque entraînant la transformation complète.

Un *mélange d'oxygène et d'hydrogène* ($H^2 + \frac{1}{2} O^2$), en vase clos, est soumis à des températures successivement croissantes jusqu'à 200° ; il ne paraît y avoir aucune combinaison ; on ne constate aucune formation de vapeur d'eau. A 300°, un léger dépôt de rosée se manifeste au bout de plusieurs semaines ; mais le coefficient de transformation a une faible valeur.

A la température d'ébullition du soufre, c'est-à-dire à 450°, la transformation du mélange est plus rapide, elle reste cependant encore incomplète. D'après les expériences de van t'Hoff, les proportions de gaz combinés à cette température varient, avec le temps, comme l'indique le tableau suivant :

TEMPS des observations.	PROPORTIONS des gaz combinés.	TEMPS des observations.	PROPORTIONS des gaz combinés.
20 heures.	7 p. 100	80 heures.	16 p. 100
40 —	11 —	100 —	18 —
60 —	14 —	120 —	20 —

A la température de 600°, l'inflammation est presque immédiate, et la combustion est complète au bout de quelques secondes. Elle est encore plus rapide aux températures supérieures, où elle devient tout à fait instantanée.

Les vitesses de combinaison ont été mesurées entre 300° et 2 000° ; si l'on extrapole, on trouve qu'il faut cinq siècles à la température de 10° pour que la combinaison complète ait lieu.

Avec *le formène et l'oxygène* ($CH^4 + 2O^2$), la transformation est plus lente. Vers 650° elle est complète au bout de 10 secondes, et sa durée se réduit à 1 seconde à la température de 1 000°.

Les vitesses de transformation, exprimées en fonction de la température, donnent une courbe qui s'élève très lentement jusqu'à une certaine température où la vitesse s'accélère brusquement, ce qui provoque dans la courbe un relèvement brusque presque vertical.

2° *Action de la pression.* — La pression peut donner lieu à la transformation complète d'un mélange gazeux explosif, quand elle est brusquement appliquée. Son action paraît surtout résulter de la chaleur développée.

Suivant les gaz combustibles, elle agit d'une manière inverse sur leur inflammation. Certains gaz très pauvres, utilisés dans des moteurs à gaz pour la production de la force motrice, ne détonent qu'après compression.

De même, il suffit d'une compression à 2 kilogrammes par centimètre carré pour que la dissociation de l'acétylène, impossible à la pression ordinaire, devienne très facile. L'acétylène comprimé constitue donc un système détonant fort dangereux à manier, qui dégage 58,1 cal. par molécule.

Au contraire, une diminution de pression de l'air comburant favorise certaines combustions, par exemple celle du phosphore. Enfin le mélange d'hydrogène phosphoré gazeux et d'oxygène s'enflamme spontanément, quand la pression descend à 0,1 kg. par centimètre carré.

3° *Action des corps poreux.* — Certains corps favorisent ou provoquent la transformation des mélanges gazeux explosibles. Les uns exercent sur le mélange une simple action physique, d'autres agissent par leurs propriétés chimiques.

La présence de la mousse de platine entraîne la transformation complète du mélange hydrogène et oxygène ($H^2 + \frac{1}{2} O^2$) à la température ordinaire. Dans les mêmes conditions, le mélange de formène et d'oxygène ($CH^4 + 3O^2$) se transforme complètement à 300°. Ces combinaisons hâtives peuvent s'expliquer par la transformation d'un hydrure de platine dégageant suffisamment de chaleur pour produire l'explosion.

Tous les corps poreux ou en poudre semblent d'ailleurs provoquer de telles réactions ; c'est le cas du charbon de bois en morceaux et de la brique pilée. Mais l'agent de beaucoup le plus actif est la mousse de platine.

Il semble que cette action soit déterminée par l'augmentation de la condensation des gaz dans tous les corps poreux; la pression qui en résulte peut donner une quantité de chaleur suffisante pour porter le mélange condensé à sa température d'inflammation.

Un grand nombre de causes modifient d'ailleurs la condensation des gaz et font varier les chiffres obtenus dans des transformations considérées comme régulières et normales. Tel est le cas pour les parois des vases dans lesquels s'effectuent les expériences. Les résultats obtenus sont différents suivant la nature de ces parois, et les expériences de van t'Hoff montrent que les résultats sont plus forts lorsqu'on emploie des appareils neufs qui n'ont pas encore servi.

Quelques oxydes favorisent la transformation, par suite, semble-t-il, de leurs affinités chimiques. C'est ainsi que l'oxyde de cuivre amène la combinaison de l'oxygène et de l'hydrogène à la température ordinaire.

4° *Actions de présence.* — L'influence de certains corps sur les mélanges explosifs ne peut que difficilement s'expliquer. L'oxyde de carbone tout à fait sec, par exemple, dont le mélange avec l'oxygène également sec ne s'allume pas à la température ordinaire par une étincelle électrique, brûle au contraire facilement en présence d'un peu de vapeur d'eau, et la vitesse de la transformation augmente avec la proportion de ce dernier élément.

De simples traces de certains gaz suffisent pour arrêter l'oxydation du phosphore par l'oxygène, par exemple $\frac{1}{3}$ d'hydrogène sulfuré, $\frac{1}{50}$ de vapeur d'éther, $\frac{1}{450}$ d'acétylène, $\frac{1}{1000}$ d'hydrogène phosphoré gazeux, $\frac{1}{1820}$ de vapeur de pétrole, $\frac{1}{4500}$ de vapeur d'essence de térébenthine, etc.

C. — Inflammabilité des mélanges gazeux

Quand un mélange gazeux explosif est porté à une température suffisante, il se transforme presque instantanément. La température correspondante est désignée sous le nom de *température d'inflammation.* Suivant qu'elle est plus ou moins élevée, on dit que le mélange est plus ou moins inflammable.

Que se passe-t-il maintenant si, au lieu de chauffer toute la masse gazeuse, on se contente d'en porter un point à une température éle-

vée, soit à l'aide d'une étincelle électrique, soit par un corps en ignition, tel qu'une allumette enflammée. L'expérience montre que, suivant les cas, le mélange s'allume et détone, ou au contraire, reste hors d'équilibre sans transformation. Il y a par suite lieu d'examiner dans quelles conditions l'inflammation se produit et se propage dans toute la masse gazeuse.

Il faut d'abord que les résistances passives puissent être détruites par l'échauffement d'un seul point. Ces résistances présentent un minimum pour un certain rapport des condensations des constituants de la phase gazeuse; elles augmentent de part et d'autre de ce minimum et, quand la condensation du gaz ou celle de l'air devient trop faible, il n'y a plus d'inflammation. Ces limites sont d'ailleurs variables suivant les conditions dans lesquelles s'effectue l'allumage. C'est ainsi que les condensations limites des gaz combustibles par rapport à la condensation totale de la phase gazeuse ont été trouvées :

	Limite inférieure.	Limite supérieure.
Pour l'hydrogène avec l'air	10 p. 100	70 p. 100
Pour le grisou	6 —	16 —
Pour le gaz d'éclairage	8 —	25 —

Pour que le mélange s'allume en un point, il ne suffit pas que la température du mélange gazeux dépasse en ce point la température d'inflammation. Le mélange peut brûler au voisinage immédiat du corps incandescent servant à l'allumage, mais il arrive parfois que l'allumage ne se propage pas et que le gaz s'éteigne sans avoir donné lieu à combustion.

Le bilan des quantités de chaleur qui interviennent dans l'opération de l'allumage permet de se rendre compte de pareils faits.

La combustion du mélange gazeux, s'effectuant sur le corps incandescent, dégage une certaine quantité de chaleur qui chauffe les produits brûlés et le mélange combustible voisin du point en ignition. Une partie de la chaleur ainsi produite se perd immédiatement par rayonnement, et, si la température de combustion du gaz est, dans ces conditions, inférieure à sa température d'inflammation, la combustion reste limitée au voisinage immédiat du point en ignition. Elle ne se propage pas dans la masse.

Une condition nécessaire pour qu'un mélange allumé en un point

s'enflamme et continue à brûler, est donc que *la température de combustion soit supérieure à celle d'inflammation du gaz combustible.*

Les chiffres correspondant aux limites d'inflammabilité des gaz ont été déterminés par allumage avec une allumette qui constitue la source chaude. On conçoit que l'allumage puisse avoir lieu plus facilement, quand le volume de cette source chaude augmente. La chaleur perdue par rayonnement dans la combustion de l'unité du mélange diminue en effet, parce que la quantité de chaleur dégagée est plus grande dans le même temps. La température de combustion est naturellement plus élevée, et elle peut, par suite, provoquer la combustion intégrale de mélanges qui ne s'enflamment pas sous la seule action d'un point incandescent. L'expérience montre qu'il faut une flamme d'environ 1 centimètre cube pour qu'un nouvel accroissement de volume ne modifie pas les conditions de l'inflammabilité.

On peut descendre au-dessous des limites d'inflammabilité déjà indiquées en empêchant ou en diminuant le rayonnement, ce qui élève d'autant la température de combustion. Des mélanges gazeux dilués, qui ne s'enflamment pas dans les conditions habituelles par suite de leur dilution, brûlent complètement quand ils sont enfermés dans un récipient préalablement chauffé qui empêche la déperdition de la chaleur. Ce n'est pas d'ailleurs à la chaleur du récipient qu'il faut attribuer la combustion, car cette chaleur est restituée au récipient sur la chaleur dégagée.

L'effet inverse se produit si l'on favorise le refroidissement des gaz brûlant déjà au voisinage de la source chaude. Il suffit de l'interposition d'une toile métallique entre deux parties d'un mélange gazeux explosible pour que l'explosion reste limitée dans la partie où se trouve la source de chaleur. Cependant, si cette partie est trop importante, si la masse du gaz brûlé est trop considérable, la toile métallique est insuffisante pour absorber la chaleur de la combustion et l'explosion se propage de l'autre côté.

La propagation est d'ailleurs d'autant mieux arrêtée, que la toile métallique est à mailles plus serrées; son pouvoir refroidisseur pendant un temps très court est en effet proportionnel à la surface des fils métalliques et varie au contraire en raison inverse de la surface des mailles. L'expérience montre que pour un arrêt effectif de l'explosion du grisou (formène), les dimensions des côtés des mailles doivent être

inférieures à 0,25 mm. L'effet de la toile métallique est d'ailleurs d'autant plus efficace que la quantité de gaz qui détone est plus faible.

De même dans un tube métallique plein de gaz détonant dans les conditions habituelles, l'allumage à une extrémité du tube ne provoque pas forcément l'explosion dans toute la longueur. Si la surface intérieure du tube est suffisamment grande par rapport au poids du gaz tonnant contenu dans l'unité de longueur, le refroidissement du gaz allumé est suffisamment rapide pour arrêter la propagation de la combustion. Les mélanges de grisou et d'air ne brûlent que dans des tubes de diamètre supérieur à 3,2 mm. Pour les mélanges explosifs air et hydrogène, le diamètre doit descendre à 0,7 mm.

C'est sur la propriété du refroidissement par les toiles métalliques que repose le principe de la construction des lampes de sûreté destinées à être employées dans les mélanges explosifs. Les lampes électriques à incandescence présentent toutes une sécurité peut-être encore plus grande, sans qu'il soit besoin de les revêtir d'un tamis.

La température d'inflammation des mélanges gazeux est fonction de la condensation des constituants ; l'expérience montre qu'elle est indépendante du volume, de la forme du récipient et de la température de l'enceinte.

Voici les différentes températures d'inflammation déterminées par Mallard et H. Le Chatelier :

Températures d'inflammation des mélanges gazeux.

COMPOSITION des mélanges gazeux.	TEMPÉRATURES d'inflammation.	COMPOSITION des mélanges gazeux.	TEMPÉRATURES d'inflammation.
$H^2 + \frac{1}{2} O^2$		$CO + \frac{1}{2} O^2$.	
$H^2 + \frac{1}{2} O^2 + Az^2$	555°	$CO + \frac{1}{2} O^2 + Az^2$.	
$H^2 + \frac{1}{2} O^2 + H$.		$CO + \frac{1}{2} O^2 + CO$.	655°
$H^2 + \frac{1}{2} O^2 + O$.	530°	$CO + \frac{1}{2} O^2 + O$.	
$H^2 + \frac{1}{2} O^2 + CO^2$.	580°	$CO + \frac{1}{2} O^2 + CO^2$.	700°
$CH^4 + 2O^2 + O$.		Vapeur d'éther et d'alcool avec l'air.	< 500°
$CH^4 + 2O^2 + Az$.	650°	Vapeur de CS^2 avec l'air.	< 300°
$CH^4 + 2O + CH^4$.		Mélange PH^3 avec l'air.	< 100°

Certains mélanges, tels que ceux d'hydrogène et d'oxygène, s'allument presque spontanément quand un de leurs points est porté à la température d'inflammation. Le formène dans les mêmes conditions, présente un *retard à l'inflammation*. L'inflammation n'est pas instantanée, le retard est de dix secondes à la température de 650°. Ce retard diminue d'ailleurs quand la température du corps allumeur est plus élevée, il se réduit à une seconde à la température de 1 000°.

D. — Vitesse de propagation de la flamme

1° *Vitesse de propagation.* — En même temps que l'inflammabilité des gaz combustibles, il y a lieu de considérer un autre facteur important qui est la *vitesse de propagation* de la combustion.

On ne peut mesurer cette vitesse que dans des tubes qu'on choisit suffisamment larges pour que l'influence des parois puisse être considérée comme insignifiante. L'expérience montre que la vitesse de propagation est variable dans les tubes de diamètre inférieur à 0,05 m., et qu'elle est sensiblement constante dans les tubes de diamètre supérieur pour des mélanges de composition déterminée.

Voici quelques valeurs déterminées pour différents gaz mélangés à l'air. La composition du gaz est fixée par sa condensation relative par rapport à la condensation totale de la phase gazeuse. Les vitesses de propagation sont exprimées en mètres par seconde.

Vitesse de propagation de la flamme.

HYDROGÈNE		FORMÈNE		GAZ D'ÉCLAIRAGE		ACÉTYLÈNE	
Condensation.	Vitesse.	Condensation.	Vitesse.	Condensation.	Vitesse.	Condensation.	Vitesse.
10	0,6	8	0,23	10	0,45	8	5,0
20	2,0	10	0,42	12	0,80	20	6,0
30	3,30	12	0,61	15	1,02	22	0,40
40	4,37	14	0,36	17	1,25	64	0,25
60	2,30	16	0,10	20	1,92		

La vitesse maxima ne correspond pas toujours à la température de combustion la plus élevée. La vitesse dépend aussi de la conductibilité des gaz en présence, et on conçoit qu'avec l'hydrogène, bon conducteur de la chaleur, la vitesse maxima soit du côté des

mélanges riches en ce gaz. C'est ce qui a lieu effectivement, car, avec l'hydrogène, la température maxima de combustion se trouve à la teneur de 28 p. 100 d'hydrogène en volume, tandis que la plus grande vitesse se manifeste avec le mélange à 40 p. 100 d'hydrogène.

On a aussi mesuré certaines vitesses d'inflammation, l'air n'intervenant plus comme comburant. Voici quelques chiffres s'appliquant à des mélanges de composition déterminée par la formule correspondante :

MÉLANGE	VITESSE
$CO + \frac{1}{2} O^2$.	2,0 m.
$H^2 + \frac{1}{2} O^2$.	20,0 —
$CS^2 + 3O^2$.	22,0 —
$CS^2 + 3AzO$.	1,25 —

Bien d'autres facteurs que la conductibilité et la température de combustion font varier les vitesses de propagation. Celles-ci augmentent par exemple avec la température initiale et diminuent au contraire par le refroidissement. Ce refroidissement est facile à produire, il suffit d'allumer le gaz dans des tubes de diamètre suffisamment faible. L'expérience montre que la vitesse de propagation de la combustion du formène par l'air est nulle dans des tubes dont le diamètre ne dépasse pas 3,2 mm., et qu'elle est constante dans les tubes dont les diamètres sont supérieurs à 5 fois celui de la propagation nulle.

L'agitation et les mouvements vibratoires augmentent la vitesse de propagation en créant dans le tube où s'effectue la combustion une série de centres d'inflammation. C'est ce qu'on constate en allumant un mélange explosif dans un tube fermé. La combustion y provoque des vibrations de la masse gazeuse qui donnent lieu à des nœuds et à des ventres de propagation.

2° *Onde explosive.* — Il reste encore à considérer un cas très important. C'est celui où la température d'inflammation du mélange gazeux est provoquée par une brusque compression. La transmis-

sion de celle-ci s'effectue avec une très grande vitesse, supérieure à la vitesse du son, et il en résulte que les divers points de la masse explosive sont presque portés en même temps à la température d'inflammation. Si le récipient est un cylindre dans lequel se fait la compression, il est alors parcouru par ce qu'on appelle une *onde explosive* dont la vitesse peut atteindre plusieurs milliers de mètres.

Il ne s'agit plus ici d'une propagation d'inflammation dans les conditions ordinaires; la vitesse de l'inflammation est réglée par la vitesse de propagation de la pression. La pression augmente d'ailleurs beaucoup dès que la combustion est commencée, par suite même de l'échauffement, et la vitesse de l'onde explosive augmente en même temps.

Une pression effectivement exercée sur le mélange gazeux n'est pas nécessaire pour créer une onde explosive dans un récipient fermé. L'allumage en un point provoque une inflammation locale qui dégage de la chaleur, et, sous cette influence, la pression peut atteindre celle qui donne l'onde explosive. Avec certains mélanges par exemple avec l'oxygène et la vapeur de sulfure de carbone, celle-ci peut même se produire dans un tube fermé seulement à l'une des deux extrémités, dès que l'inflammation s'est propagée régulièrement sur une longueur de 0,70 m.

D'après H. Le Chatelier, les vitesses de l'onde explosive seraient les suivantes, en mètres par seconde, et pour les mélanges indiqués par les formules :

Vitesse de l'onde explosive à la seconde.

MÉLANGE GAZEUX	VITESSE de l'onde explosive.	MÉLANGE GAZEUX	VITESSE de l'onde explosive.
$H^2 + \frac{1}{2} O^2$.	2 820 m.	$H^2 + \frac{1}{2} O^2 + 3H^2$.	3 520 m.
$H^2 + \frac{1}{2} O^2 + 2Az^2$.	2 200 —	$H^2 + \frac{1}{2} O^2 + \frac{3}{2} O^2$.	1 927 —
$CH^4 + 2O^2$.	2 320 —		
$H^2 + \frac{1}{2} O^2 + H^2$.	3 270 —	$H^2 + \frac{1}{2} O^2 + \frac{5}{2} O^2$.	1 710 —

La présence de l'hydrogène en excès augmente ainsi beaucoup la vitesse de l'onde explosive.

Le nombre qui exprime la pression nécessaire pour produire l'onde explosive se calcule facilement. Cette pression correspond à une élévation de température égale à la température d'inflammation.

Si toute la chaleur résultant de la compression est entièrement absorbée par les gaz sans qu'il y ait aucun autre gain ou perte de chaleur, la transformation est *adiabatique*.

L'équation caractéristique d'une phase est :

$$\mathrm{E}dQ = dU + pdv. \tag{46}$$

Dans la transformation adiabatique dQ est nul, et il reste

$$dU + pdv = 0. \tag{47}$$

De plus, dans la phase gazeuse, les facteurs p, v, T sont reliés par l'équation de Mariotte et de Gay-Lussac :

$$pv = RT. \tag{48}$$

On peut considérer U comme fonction de T et de v, et on peut alors écrire

$$\frac{\partial U}{\partial T} dT + \frac{\partial U}{\partial v} dv + pdv = 0. \tag{49}$$

Le terme $\frac{\partial U}{\partial T}$ représente la chaleur spécifique moléculaire du gaz à volume constant. Quant au terme $\frac{\partial U}{\partial v}$ qui représente la variation de l'énergie interne, il est nul d'après la loi de Joule.

On peut écrire, en différenciant l'équation de Mariotte et de Gay-Lussac :

$$pdv = RdT - RT\frac{dp}{p}.$$

Les valeurs ainsi trouvées, portées dans l'équation 49, donnent :

$$\left(c_v + \frac{R}{E}\right)\frac{dT}{T} - \frac{R}{E}\frac{dp}{p} = 0$$

ce qui peut encore s'écrire :

$$\frac{dp}{p} = \left(c_v \frac{E}{R} + 1\right)\frac{dT}{T}$$

On obtient par intégration :

$$\mathcal{L}_n \frac{p}{p_0} = \left(c_v \frac{E}{R} + 1\right)\mathcal{L}_n \frac{T}{T_0}$$

Application. — On peut appliquer la formule précédente au mélange $H^2 + \frac{1}{2} O^2 + 2Az^2$, dont la température d'inflammation est de 555°. La constante est facile à déterminer. On a en effet :

c_v = chaleur spécifique moléculaire moyenne de 0 à 555°

d'où

$$c_v = 0{,}00513$$

$$\frac{E}{R} = 500$$

et

$$c_v \frac{E}{R} + 1 = 3{,}56.$$

On a enfin :

$$\frac{T}{T_0} = \frac{555 + 273}{273} = 3{,}03$$

d'où l'on déduit :

$$\frac{p}{p_0} = 46.$$

La pression correspondante à l'onde explosive pour le mélange considéré, est ainsi d'environ 46 kilogrammes par centimètre carré.

E. — Conditions a réaliser pour la combustion complète des gaz

Parmi les divers combustibles en usage dans la métallurgie, les combustibles gazeux sont ceux dont on obtient le plus facilement la combustion complète. L'arrivée du gaz combustible et de l'air comburant est réglée simplement à l'aide de vannes, dont l'ouverture permet d'admettre exactement la proportion voulue des deux gaz pour la combustion.

La combustion est d'autant plus rapide et d'autant plus complète que le mélange du gaz et de l'air est plus intime. Le mélange doit s'opérer immédiatement au sortir des carneaux, quand il s'agit de chauffer un espace étroit comme les fours à creusets par exemple. On provoque le mélange en faisant arriver le gaz normalement dans le courant d'air.

La figure 54 montre un four à creusets alimenté au gaz et à l'air préalablement chauffés. La largeur du four est comprise entre 40 et 60 centimètres.

Au contraire, pour chauffer un espace long et large tel que les grands fours à fusion de l'acier, on se contente de faire arriver le

gaz et l'air à part par une série de carneaux faiblement inclinés les uns vers les autres dont les directions sont presque parallèles. Tout à l'heure on avait une flamme courte, très chaude ; dans la dernière disposition, la flamme s'allonge, prend un grand volume et peut remplir un four à réverbère de 6 à 8 mètres de longueur. La flamme est plus courte quand on fait arriver le gaz et l'air avec des vitesses différentes; le frottement qui en résulte produit en effet des tourbillonnements qui accélèrent la réaction.

Il y a peu de temps encore, on estimait que, dans les fours à gaz, il y avait intérêt à réduire la section transversale pour accélérer la

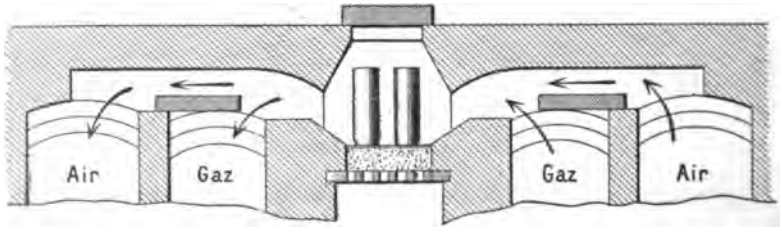

Fig. 54. — Four à creusets pour la fusion de l'acier; coupe verticale.

combustion en rapprochant les filets d'air et de gaz. L'expérience montre qu'une telle disposition fait trop rapidement passer dans le four le mélange enflammé qui est incomplètement brûlé, et dont la combustion se poursuit au delà du four, dans les carneaux conduisant à la cheminée.

De plus les jets d'air et de gaz se distribuent en lames ou en filets parallèles, qui ne brûlent que sur leur surface de contact. La combustion est peu rapide, et l'inconvénient qui vient d'être signalé se trouve encore ainsi augmenté.

Dans un four large au contraire, les filets gazeux s'épanouissent, leur vitesse est lente, et il se produit des remous qui favorisent le mélange. Le gaz séjourne de plus assez longtemps dans le four pour pouvoir y brûler complètement.

Même avec un séjour assez long dans le four, même si le gaz et l'air sont bien mélangés, mais à la température ordinaire, la combustion peut être encore incomplète par suite de la faible vitesse de propagation de l'inflammation. Cette vitesse s'accroît rapidement avec la température ; elle est instantanée quand le gaz et l'air

sont préalablement chauffés à leur température d'inflammation, soit 650° environ. Dans ces conditions la combustion est presque complète, et cela d'autant mieux, que la température de combustion est beaucoup plus élevée.

La température de l'enceinte où s'effectue la combustion a une grande influence sur celle-ci. Plus ses parois sont fortement chauffées, plus elles rayonnent de chaleur sur le mélange en train de brûler, et la combustion complète en est d'autant favorisée. Y a-t-il au contraire des parois relativement froides, maintenues par exemple vers 200°, comme c'est le cas dans les chaudières, toute particule d'air et de gaz qui vient se refroidir à leur contact ne brûle qu'incomplètement et s'en va avec les fumées.

La condition des parois à température élevée est réalisée dans la plupart des fours de la métallurgie, notamment dans ceux de la fusion du fer, du nickel, du cuivre et dans ceux de la distillation du zinc. Si l'on applique les combustibles gazeux au chauffage de fours à basse température, ou à celui de chaudières, il est indispensable, pour que la combustion puisse être complète, que l'enceinte froide ne reçoive que des gaz brûlés. Ceux-ci cèdent alors leur chaleur d'échauffement aux corps froids à chauffer.

Dans ce cas, l'enceinte à chauffer doit être précédée d'une *chambre de combustion*. On nomme ainsi une chambre en briques réfractaires préalablement chauffée à haute température, et dans laquelle se fait l'arrivée du gaz et de l'air. Elle est établie de telle sorte que la combustion y soit complète, et que seuls des gaz brûlés passent dans les carneaux qui les amènent dans l'enceinte à chauffer. Ces chambres sont en briques réfractaires, et l'expérience montre quel est le volume qu'il convient de leur donner.

Leurs dimensions doivent être plutôt trop grandes, le seul inconvénient qui en résulte est une perte par rayonnement légèrement accrue. Des chambres trop petites laissent échapper des gaz non brûlés qui s'éteignent dans l'enceinte froide.

Pour n'avoir pas trop à augmenter les dimensions, on favorise souvent le mélange de gaz et d'air en faisant arriver ces éléments par de petites ouvertures disposées à angle droit.

La chambre de combustion n'a pas seulement pour but de favoriser la combustion ; elle provoque en outre le rallumage des gaz, quand,

pour une cause quelconque, une interruption d'arrivée de gaz ou d'air se produit pendant un temps plus ou moins long. Après l'interruption, le mélange gazeux s'allume aux parois fortement chauffées, et aucun rallumage spécial n'est nécessaire. En même temps, tout danger d'explosion se trouve évité, ce qui n'est pas le cas quand la combustion a lieu directement dans l'enceinte froide. Au moment

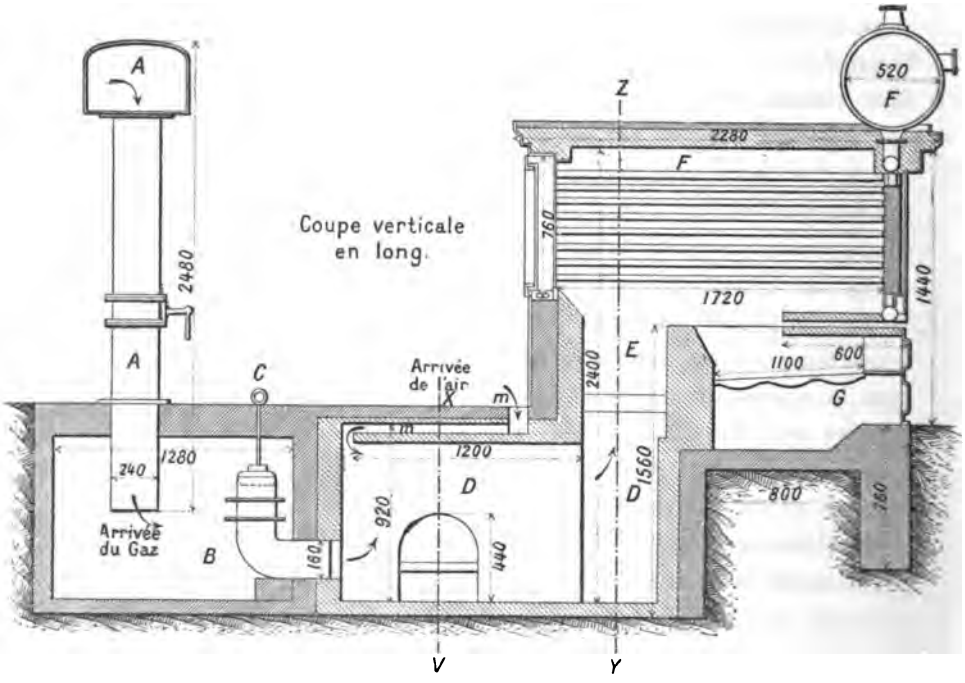

Fig. 55. — Chaudière à tubes d'eau chauffée au gaz, avec chambre de combustion.

d'une extinction, celle-ci se remplit d'un mélange détonant et le rallumage ne peut avoir lieu qu'après que l'appareil a été bien purgé avec de l'air pur.

Avant l'application des chambres en briques à la combustion des gaz, il fallait donc, exactement dans l'arrivée de l'air et du gaz, un foyer rallumeur où l'on entretenait un feu de bois ou de charbon, destiné à la fois au rallumage après extinction, et à favoriser en même temps la combustion par la chaleur fournie au mélange gazeux.

Les foyers à gaz, avec grille à charbon pour le rallumage constant,

ont été maintenant à peu près complètement abandonnés. Le rendement en vapeur est plus que doublé par l'adoption des chambres, en raison de la combustion bien meilleure qui se produit dans une chambre de combustion.

Les figures 55, 56, 57 représentent une chaudière à tubes d'eau chauffée par un foyer à gaz avec chambre de combustion. Le gaz

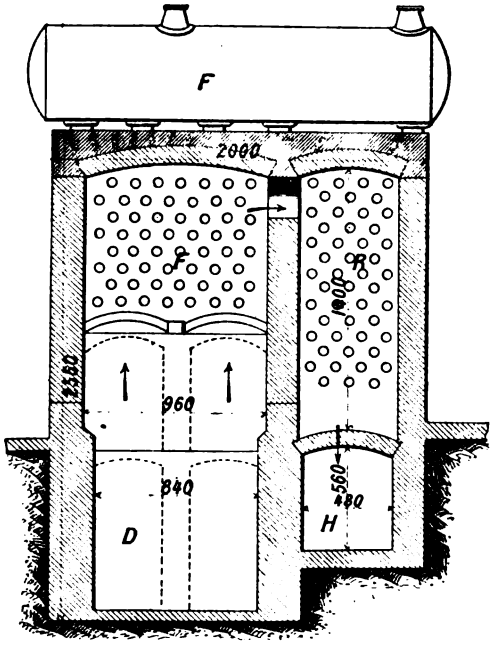

Fig. 56. — Chaudière à tubes d'eau chauffée au gaz avec chambre de combustion ; coupe verticale suivant *zy* de la figure 55.

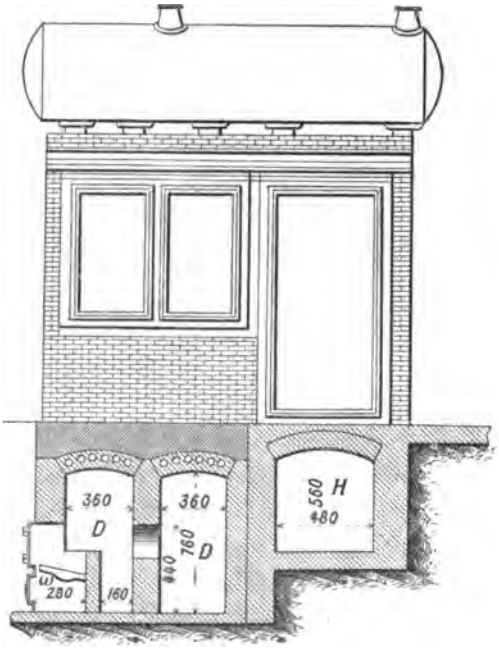

Fig. 57. — Chaudière à tubes d'eau chauffée au gaz avec chambre de combustion ; coupe verticale par *xv* de la figure 55.

arrive dans une première chambre B où il dépose la plus grande partie des poussières qu'il contient. Par la valve d'admission C, il passe dans les chambres de combustion D, puis dans les carneaux E où la combustion s'achève. Les gaz arrivent complètement brûlés sous les tubes de la chaudière. L'arrivée de l'air a lieu par les petits carneaux *m*. La petite grille installée dans une des chambres de combustion est destinée à chauffer celles-ci au moment de la mise en marche du foyer à gaz.

Il résulte des considérations précédentes que pour obtenir la com-

bustion complète des mélanges gazeux, il y a lieu d'appliquer les conditions énoncées ci-après :

1° *Les volumes du gaz et de l'air mis en présence doivent être réglés avec le plus grand soin, le volume de l'air étant calculé plus grand que celui strictement nécessaire ;*

2° *Un mélange intime de l'air et du gaz donne lieu à une flamme courte ; des arrivées de gaz et d'air presque parallèles produisent une longue flamme, nécessaire pour le chauffage des longs fours ;*

3° *La combustion complète est favorisée par le chauffage préalable de l'air et du gaz ;*

4° *Une chambre de combustion, normalement à haute température, favorise également la combustion complète. Dans les fours où se maintient une température élevée, le four lui-même sert de chambre de combustion.*

II. — Combustion des liquides.

A. — Conditions a réaliser pour la combustion complète

Des gisements importants d'hydrocarbures liquides ou pétroles sont exploités avec une grande activité surtout à Bakou dans le Caucase et en Pennsylvanie aux États-Unis. Les produits obtenus constituent un excellent combustible, propre à toutes les applications industrielles, en particulier aux opérations métallurgiques.

La combustion des liquides dans les divers foyers a été réalisée pendant longtemps d'une manière fort imparfaite. Un jet de pétrole tombait sur plusieurs tablettes superposées en gradins, et l'air, passant entre les tablettes, brûlait le liquide dans sa descente. Dans de telles conditions, il est bien difficile de régler convenablement la proportion relative d'air et de liquide pour une bonne combustion. Le liquide se répartit d'une manière inégale sur les tablettes et son contact avec l'air est fort imparfait. Souvent il se dissocie et donne des dépôts charbonneux, montrant bien que la combustion est incomplète.

La première difficulté à vaincre est donc de réaliser un mélange aussi intime que possible du liquide et de l'air comburant. On la résout très facilement en divisant le liquide en fines gouttelettes par le procédé dit de la *pulvérisation* des liquides.

Le principe de la pulvérisation est bien connu. Si l'on fait arriver un petit jet de liquide, à la sortie immédiate d'un jet de vapeur ou d'air, animé d'une grande vitesse, celui-ci entraîne le liquide qui se trouve réduit en particules extrêmement fines formant un brouillard qui s'étale en quelque sorte comme le ferait une véritable vapeur. Le mélange du liquide divisé avec l'air se fait naturellement, et les principes énoncés à propos de la combustion des gaz s'appliquent presque sans modification à la combustion des hydrocarbures liquides pulvérisés.

La pulvérisation se fait en général avec une tuyère à vapeur d'eau. C'est ainsi par exemple, qu'on a l'habitude de chauffer les foyers des chaudières à vapeur, en particulier les foyers de locomotive. On conçoit que la présence de cette vapeur d'eau, dont la chaleur spécifique est très élevée, diminue singulièrement la température de combustion. De plus, c'est un gaz inerte qui dilue l'oxygène de l'air et empêche la combustion d'être bien complète. Dans les foyers de chaudière, ce mode de pulvérisation ne présente pas de grands inconvénients; on cherche, au contraire, à atténuer le jet de flamme qui pourrait brûler la tôle ou les tubes d'eau.

Le problème se pose tout autrement pour les fours de la fusion de l'acier par exemple, où la température doit être fort élevée et atteint souvent 1700° à 1750°. On le résout très facilement en pulvérisant le liquide avec de l'air soufflé par un ventilateur. Il faut éviter que le jet de flamme produit par ce chalumeau ne vienne frapper directement la voûte du four; celle-ci, bien qu'en silice, ne tarderait pas à se ramollir et à se percer.

La quantité d'air employée à la pulvérisation est tout à fait insuffisante pour brûler le liquide pulvérisé. Aussi la tuyère à pulvérisation est-elle immédiatement placée dans le débouché même d'un carneau à air, et la combustion est d'autant meilleure que cet air comburant est plus fortement chauffé.

Comme avec les gaz, la combustion est incomplète si elle s'effectue dans une enceinte relativement froide; elle est même plus incomplète, parce que la division du liquide est encore loin de celles des vapeurs. De là, la nécessité d'adopter des chambres de combustion en matériaux réfractaires, qui ne doivent laisser passer dans l'enceinte froide que des produits complètement brûlés.

Les principes à appliquer pour obtenir une combustion complète peuvent alors se résumer comme suit :

1° *Le liquide est préalablement pulvérisé soit par de la vapeur d'eau, soit mieux par de l'air ;*

2° *Le débit du liquide doit être bien réglé par rapport à la quantité d'air utilisée dans la combustion ;*

3° *La combustion complète est favorisée par le chauffage préalable de l'air comburant ;*

4° *Une chambre de combustion, normalement maintenue à haute température est indispensable pour donner lieu à une combustion complète. Dans les fours où la température est très élevée, le four lui-même sert de chambre de combustion.*

Aux usines métallurgiques de Moscou, par exemple, les fours Siemens-Martin, munis seulement de récupérateurs à air, sont chauffés, à chaque extrémité, par deux tuyères à pulvérisation de pétrole. Celles-ci sont disposées dans la voûte, immédiatement à la sortie de l'air comburant des carneaux ; elles soufflent le gaz obliquement par rapport à l'air chaud pour donner lieu à un bon mélange.

Les tuyères de pulvérisation à air, sont exposées à une température très élevée. Elles sont en cuivre, et, pour qu'elles ne brûlent pas, il est indispensable de les refroidir par un rapide courant d'eau, comme on le fait d'ailleurs pour les tuyères à vent des hauts fourneaux.

III. — Combustion des combustibles solides.

A. — Alimentation en air

Orifice équivalent d'un four. — Dans un circuit où s'effectue une circulation de gaz sous l'action d'une différence de pression $p - p'$ entre les deux extrémités du circuit, l'*orifice équivalent du circuit* est la grandeur d'une ouverture percée dans une paroi mince qui laisserait passer, dans le même temps, sous l'action de la différence de pression $p - p'$, le même volume de gaz que celui qui circule dans le circuit.

Soit :

T la température finale des gaz à la sortie du circuit;

a l'orifice équivalent du circuit en mètres carrés;

v la vitesse des gaz en mètres par seconde;
ϖ_T le poids spécifique des gaz en kilogrammes par mètre cube;
V_T le volume des gaz à la température T, en mètres cubes;
Q le poids des gaz en kilogrammes

L'expérience montre que, si la surface de l'orifice équivalent est a, le volume d'air qui passe dans l'unité de temps est :

$$V_T = 0{,}65 a.v.$$

Mais la vitesse v est fonction de la différence de pression $p - p'$ et du poids spécifique des gaz, et l'on a :

$$v = \sqrt{2g \frac{p - p'}{\varpi_T}}.$$

Le poids de l'air qui passe dans l'unité de temps s'exprime par :

$$Q = V_T \varpi_T$$

et l'on peut par suite écrire :

$$Q = 0{,}65\, a \sqrt{2g\, \varpi_T\, (p - p')}.$$

Les pressions p et p' sont exprimées en kilogrammes par mètre carré.

Si l'on considère l'ensemble du circuit formé par un four où la chaleur est produite par la combustion de combustibles solides, l'orifice équivalent de ce circuit varie généralement à chaque instant. S'il s'agit de la combustion sur grille, l'orifice équivalent diminue, quand on charge sur la grille une plus grande quantité de combustible ; il varie également suivant que le combustible est en morceaux plus ou moins gros. Les mêmes variations se produisent dans les fours à cuve où le combustible solide est mélangé avec la matière à traiter.

Dans la combustion des solides, une première difficulté se présente donc dès l'origine ; elle résulte de la variabilité de l'orifice équivalent du four. Le poids des gaz brûlés varie proportionnellement à cet orifice, et, par suite, la quantité de l'air comburant varie également avec l'orifice équivalent.

Tant que la dépression reste constante, la quantité du combustible brûlée par unité de temps est proportionnelle à l'orifice équivalent. Il y a cependant une limite au delà de laquelle un orifice équivalent

plus grand peut donner un excès d'air qui diminue la température de combustion. Un orifice équivalent trop petit, en donnant lieu à une combustion incomplète, produit d'ailleurs la même action sur la température de combustion.

Pour brûler dans un temps déterminé une quantité fixée de combustible exigeant pour sa combustion complète un poids q d'air, il est nécessaire qu'on ait :

$$a\sqrt{p-p'} = \text{constante}.$$

Si $p - p'$ est constant, cette condition est irréalisable, par suite des variations de a, et l'on est ainsi amené dans certaines combustions ou opérations métallurgiques à marche bien régulière, à faire varier la racine carrée de la dépression d'une manière inversement proportionnelle à l'orifice équivalent.

Procédés d'alimentation. — Il y a ainsi deux procédés d'alimentation en air des foyers métallurgiques à combustibles solides :

1° L'*alimentation à pression constante;*

2° L'*alimentation à volume constant.*

Le second mode d'alimentation est bien supérieur au premier, mais il est plus difficile à réaliser. Aussi la plupart des foyers à combustibles solides fonctionnent-ils encore avec une dépression constante.

Dans ce cas, on ne peut obtenir une température et un chauffage réguliers, qu'à condition de conserver un orifice équivalent aussi constant que possible, après un réglage convenable de la combustion. S'il s'agit d'un foyer à grille, l'épaisseur du combustible doit rester constante ainsi que la grosseur moyenne des morceaux. C'est ce qui explique l'avantage que présentent les combustibles bien classés par grosseur. Si l'on charge d'un seul coup une grande quantité de combustible, non seulement on refroidit le foyer d'une manière qui peut être dangereuse pour l'élaboration des matières, mais la quantité de l'air comburant diminue, et cette diminution contribue encore à abaisser la température de combustion.

Les chargements de combustible réitérés et de faible poids permettent assez bien de ne pas faire varier, dans de trop larges limites, la quantité de chaleur produite par unité de temps. Ils présentent, par contre, l'inconvénient d'exiger de nombreuses ouvertures de la

porte de chauffe, ce qui entraîne dans le foyer un violent courant d'air froid, dont l'effet est d'amener un immédiat refroidissement dans toutes les parties de l'appareil.

Ce dernier inconvénient peut être évité en réduisant à zéro l'orifice équivalent de l'appareil à l'aide d'un registre pouvant complètement fermer le carneau des fumées. Un autre moyen consiste à alimenter le foyer régulièrement à l'aide d'un système automatique dans lequel l'orifice de chargement est maintenu normalement fermé par le combustible lui-même ou par une disposition spéciale.

L'introduction d'un registre sur le parcours des produits brûlés, ou à l'entrée de l'air dans le four, permet d'agir sur l'orifice équivalent. Celui-ci peut être réduit jusqu'à zéro, mais par contre il ne peut être augmenté au delà de l'orifice correspondant à toutes les autres parties de l'appareil, entre autres à celui du foyer.

L'alimentation en combustible effectuée d'une manière constante et automatique, résout beaucoup mieux la question de l'invariabilité de l'orifice équivalent, et de nombreux foyers, permettent de réaliser d'une manière permanente la combustion complète et la constance de la température.

Voici les quantités d'air qui conviennent pour la combustion complète de quelques combustibles solides sous un poids de 1 kilogramme :

COMBUSTIBLES	VOLUME en mètres cubes.	POIDS en kilogrammes.
Carbone pur	9	11 — 12
Bois séché en forêt	3,6	4 — 5
Bois complètement desséché	4,5	5,5 — 6
Tourbes desséchées	5 — 6	6,5 — 7,5
Houilles moyennes	9	11 — 12
Charbon de bois	8 — 8,5	10 — 11
Coke	8	9,5 — 10,5

Il est enfin une autre cause qui contribue à rendre plus difficile la combustion des combustibles solides, c'est le résidu solide ou mâchefer, qui résulte de la présence de matières minérales dans tous les combustibles. Quand ce résidu reste à l'état de cendres plus ou moins fines, il s'élimine facilement, lorsque la combustion s'effectue sur une

grille. S'il s'agglomère en donnant lieu à des masses à demi fondues, le décrassage du foyer ne se fait souvent qu'avec beaucoup de difficultés.

Dans les foyers fermés, ce mode d'élimination des matières minérales résiduelles ne peut être mis en usage ; les cendres doivent être fondues, au besoin avec des additions convenables, de manière à être éliminées à l'état liquide par un trou de coulée.

En réalité, quelles que soient les conditions dans lesquelles on opère, la combustion ne peut être complète. On a vu, à propos de la dissociation, que l'oxyde de carbone ou l'anhydride carbonique passant sur du charbon se dissociaient toujours plus ou moins suivant la température. Il en résulte que les gaz de la combustion contiennent toujours nécessairement, en plus de l'azote et de l'oxygène, une certaine quantité d'oxygène et d'oxyde de carbone.

B. — Procédés pour la combustion des solides

Le plus souvent, les combustibles solides sont brûlés sur des grilles en fer destinées à les supporter et à laisser passer en même temps l'air nécessaire à la combustion. D'autres fois le combustible mélangé avec les matières à élaborer est enfermé dans un espace clos, où il reçoit l'air par des tuyères; les fumées sont entraînées dans un canal aboutissant à une cheminée. Les combustibles menus conviennent mal pour ces deux modes de combustion ; on peut cependant les utiliser, dans certaines mesures, au chauffage de divers appareils. Finalement, on distingue les quatre modes de combustion suivants :

1° Combustion des poussières par pulvérisation;
2° Combustion des menus sur des tablettes ;
3° Combustion sur grilles ;
4° Combustion dans les foyers à tuyères.

1° Combustion des poussières par pulvérisation. — Dans les mines de charbon où se produisent parfois des coups de grisou, on a remarqué que l'intensité de l'explosion était souvent augmentée, soit par des poussières charbonneuses soulevées par le coup de grisou, soit simplement par de fines particules de charbon tenues normalement en suspension dans l'air qui circule dans les galeries. Les moulins à farine sont eux-mêmes à chaque instant menacés d'incendie par suite

des explosions dues au mélange intime de la farine avec l'air des chambres.

On a songé à utiliser cette propriété des corps finement pulvérisés pour brûler certains combustibles menus, difficiles à utiliser autrement. Il suffit de réduire ces menus en poudre suffisamment fine pour qu'ils puissent être pulvérisés comme les liquides. La combustion du mélange explosif, air et poussière, ainsi obtenu, s'enflamme et brûle à peu près dans les mêmes conditions que les gaz.

Pour obtenir une combustion complète, il est donc utile de chauffer préalablement l'air comburant, et il est indispensable que le mélange soit d'abord complètement brûlé dans une chambre de combustion maintenue à haute température, avant de passer dans l'enceinte à basse température qu'il s'agit de chauffer.

2° Combustion des menus sur tablettes. — Certains menus, qui ne pourraient être brûlés sur des grilles, sont parfois utilisés à la production de la chaleur par combustion sur des tablettes en terre réfractaire. Celles-ci, au nombre de trois ou quatre, sont superposées en chicane. Quand le four est bien en feu, on retire périodiquement les cendres du gradin inférieur, on fait passer le combustible d'un gradin sur le gradin immédiatement au-dessous, et on charge la tablette supérieure avec des menus nouveaux.

Si les tablettes sont creuses et disposées pour être parcourues à l'intérieur par un courant d'air, la chaleur de combustion chauffe cet air qu'on utilise par exemple au chauffage des chambres servant comme séchoirs pour les briques réfractaires.

Ces foyers, généralement connus sous le nom de *foyers Perret*, ne peuvent pas être alimentés avec des menus susceptibles de fondre ou de se coller au feu, car la descente de tablette en tablette ne pourrait être provoquée. Ils s'appliquent bien, au contraire, *à la sciure de bois* et *aux menus anthraciteux* souvent désignés par *fines d'anthracite*.

3° Combustion sur grilles. — On peut brûler sur grilles presque tous les combustibles, à condition qu'ils ne soient pas trop menus.

Encore peut-on disposer les grilles de manière qu'elles reçoivent sans inconvénient des charges de menus susceptibles de se coller et de s'agglomérer sous l'action de la chaleur.

a) Combustibles à éléments fixes. — Le cas le plus simple à étudier est celui des combustibles ne contenant aucun élément volatil. Tel est le cas pour le carbone pur, pour le charbon de bois et pour le coke bien desséché.

Quand on considère un foyer à grille uniformément chargé, et dont le régime de combustion est bien établi, des prises de gaz faites à différentes hauteurs au milieu du combustible montrent les diverses transformations que subit le carbone sous l'action de l'air comburant (fig. 58).

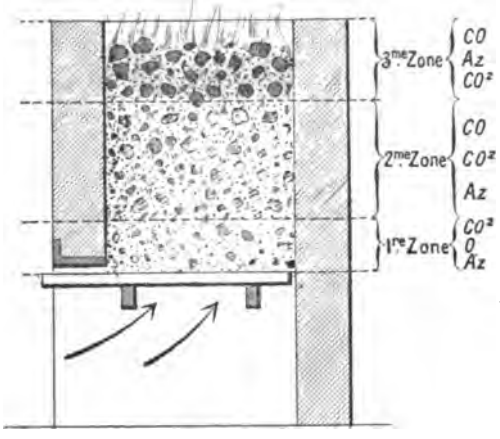

Fig. 58. — Foyer à grille à barreaux.

Il y a en présence un courant ascendant gazeux dont la vitesse atteint parfois quelques mètres par seconde, et, un courant descendant de combustible chargé à la partie supérieure du foyer.

Immédiatement sur la grille, se trouve une couche de cendres ou de mâchefer résultant des matières minérales du combustible. L'air comburant qui a traversé la grille rencontre d'abord cette couche encore chaude, à laquelle il emprunte une partie de sa chaleur. Bientôt, en présence des morceaux de charbon incandescents qui recouvrent les mâchefers, l'oxygène de l'air se combine au carbone et donne en premier lieu une combustion complète. On a ainsi à la partie inférieure du foyer une zone très chaude où les gaz sont formés d'anhydride carbonique, d'azote et d'oxygène. La proportion d'oxygène diminue rapidement, et à une certaine hauteur au-dessus de la grille, les gaz sont exclusivement formés d'anhydride carbonique et d'azote. C'est là la *zone de combustion proprement dite*, où la température de combustion peut devenir voisine de 1800 à 2000°.

Aussitôt formé, l'anhydride carbonique tend d'ailleurs à se décomposer. Dans son ascension, il se trouve en effet en présence d'un excès de charbon auquel il cède une partie de son oxygène. Une double transformation a alors lieu; l'anhydride carbonique passe à

l'état d'oxyde de carbone, tandis qu'une partie du charbon est brûlée et donne également de l'oxyde de carbone.

Au-dessus de la zone de combustion proprement dite, existe donc une seconde zone où les gaz sont formés d'azote, d'anhydride carbonique et d'oxyde de carbone. Ce dernier élément augmente à mesure que la colonne gazeuse s'élève à travers le charbon solide. A une certaine hauteur, presque tout l'anhydride carbonique est transformé, et il ne resterait plus que de l'oxyde de carbone et de l'azote, si la dissociation de l'oxyde de carbone n'avait une tendance à maintenir toujours présente une certaine quantité d'acide carbonique.

C'est dans cette zone que s'effectue la réaction endothermique suivante, qui absorbe 40 calories par molécule d'anhydride carbonique dissocié :

$$\overset{S}{\overline{C}} + \overset{G}{\overline{CO^2}} + 4\,\overset{G}{\overline{Az^2}} = 2\,\overset{G}{\overline{CO}} + 4\,\overset{G}{\overline{Az^2}} - 40 \text{ calories.}$$

Il en résulte un notable abaissement de la température dans toute la région où la transformation a lieu. Finalement la transformation s'arrête généralement avant que l'état d'équilibre fixé par la dissociation de l'oxyde de carbone ait été atteint.

Voici, d'après les expériences de Boudouard sur la dissociation, les états d'équilibre à la pression ordinaire, du mélange gazeux résultant de l'action de l'air sur le charbon ; ils sont définis par les condensations moléculaires de l'oxyde de carbone (C_1) et de l'anhydride carbonique (C_2) :

TEMPÉRATURES	C_1 (CO)	C_2 (CO^2)	$\frac{C_2}{C_1}$
500°	0,024	0,186	7,75
600°	0,099	0,140	1,41
700°	0,228	0,065	0,284
800°	0,308	0,025	0,081
900°	0,328	0,0032	0,0097
1 000°	0,332	0,0009	0,0027

Plus le charbon est poreux, et plus la transformation est rapide. C'est ce qui résulte des expériences de L. Bell, dans lesquelles on faisait passer, dans les mêmes conditions, un courant d'anhydride

carbonique sur diverses variétés de charbons. Quelques-uns des résultats sont donnés ci-après :

NATURE DU CHARBON	CO^2	CO
Charbon de bois.	35,20	64,80
Coke poreux	69,81	30,19
Coke dense	94,56	5,41

Les nombres de ce tableau représentent les proportions de chacun des gaz en volume pour cent du volume total. Dans la combustion du charbon sur grilles on peut ainsi distinguer trois zones :

1° Dans la première zone, ou zone inférieure, dite *zone de combustion proprement dite*, la température est très élevée et voisine de la température de combustion du carbone brûlant pour anhydride carbonique.

La phase gazeuse est formée d'anhydride carbonique, d'oxygène, d'azote et d'un peu d'oxyde de carbone. La limite supérieure de la zone est définie par la disparition à peu près complète de l'oxygène libre.

2° Dans la seconde zone, la phase gazeuse, refroidie par la dissociation de l'anhydride carbonique, contient de l'anhydride carbonique, de l'oxyde de carbone, de l'azote. C'est la *zone de dissociation de l'anhydride carbonique*, dont la limite supérieure est définie par l'absence de transformation. A la température qui y règne, correspond un certain état d'équilibre entre l'oxyde de carbone et l'anhydride carbonique, mais cet état n'est généralement pas atteint par suite de la vitesse des gaz.

3° La zone supérieure est traversée par une phase gazeuse surtout composée d'oxyde de carbone et d'un peu d'anhydride carbonique. Si la température devient inférieure à 700°, il peut arriver qu'une partie de l'oxyde de carbone se dissocie pour donner de l'anhydride carbonique et du charbon.

Les hauteurs de ces diverses zones dépendent de la nature du combustible ; elles sont plus grandes avec du carbone dense, tel que le

coke, qu'avec des charbons légers tels que le charbon de bois. Elles dépendent aussi de la vitesse de l'air et des gaz produits.

Si l'épaisseur du combustible sur la grille est exactement celle de la première zone, les gaz brûlés qui s'échappent du foyer sont formés d'anhydride carbonique et d'azote ($CO^2 + 4Az^2$) avec une faible proportion d'oxygène et d'oxyde de carbone. Si on augmente cette épaisseur la proportion de l'oxyde de carbone croît rapidement.

En réalité, par suite de l'inégalité des morceaux de charbon d'où résulte une répartition inégale de l'air sur la surface de la grille, les zones de combustion ne sont pas limitées par des plans bien définis, mais par des zones mixtes dont l'épaisseur est d'autant plus faible que la répartition des gaz à travers le combustible est plus uniforme.

En ce qui concerne la quantité d'air nécessaire pour brûler les combustibles, elle est en réalité beaucoup plus grande que la quantité calculée. Scheurer Kestner et Ch. Meunier, à Mulhouse, ont fait sur ce sujet des expériences fort intéressantes. Ils brûlaient le combustible sous des chaudières, et à l'aide d'une sorte de trompe, ils aspiraient les gaz brûlés pendant plusieurs heures et déterminaient ensuite leur composition.

Le volume d'air, traversant la grille, a été calculé en comparant la composition de la houille à celle des gaz brûlés.

On chargeait très régulièrement sur la chauffe, à intervalles égaux, des poids de houille identiques, de manière à maintenir aussi constante que possible l'épaisseur du combustible. Les résultats obtenus sont très satisfaisants, et, par suite des soins pris, sont certainement supérieurs à ceux qu'on peut obtenir industriellement. On peut cependant en déduire les conclusions suivantes :

a) Les fumées contiennent toujours des gaz non brûlés (oxyde de carbone, hydrogène, hydrocarbures), dans le cas d'une charge peu épaisse et avec un excès d'air de plus de 50 p. 100. La consommation d'air a été, par kilogramme de houille brûlée, de 15 mètres cubes.

b) La proportion de l'hydrogène non brûlé atteint en moyenne 20 p. 100, même lorsque la grille reçoit 12 à 15 mètres cubes d'air par kilogramme de houille.

c) Le rapport du carbone dans les gaz non brûlés au carbone total varie entre :

6 à 18 p. 100 pour un volume d'air de 8 à 9 mètres cubes ;

4 à 7 p. 100 pour un volume d'air de 10 à 12 mètres cubes;
0,9 à 4 p. 100 pour un volume d'air de 12 à 15 mètres cubes.

Une assez grande partie de ce carbone est à l'état de carbures, d'hydrocarbures, plutôt qu'à l'état d'oxyde de carbone.

Les conditions nécessaires pour obtenir la combustion complète du charbon sur grille peuvent donc s'énoncer comme suit :

1° *La répartition du combustible sur la grille doit être aussi uniforme que possible; ce qui ne peut être réalisé qu'avec des combustibles bien classés, dont les morceaux sont de la même grosseur;*

2° *L'épaisseur de la couche de combustible doit être limitée à la hauteur de la première zone de combustion;*

3° *Les charges de combustible doivent être faites régulièrement et souvent répétées; les registres sont fermés pendant la charge. Il y a souvent intérêt à utiliser des chargeurs automatiques continus;*

4° *Le volume de l'air nécessaire à la combustion est d'environ 12 mètres cubes par kilogramme de houille.*

b) Combustibles à éléments volatils. — Quand le combustible brûlé sur grille contient des éléments volatils, si son épaisseur au-dessus de la grille est suffisante, une nouvelle zone s'établit au-dessus de la zone de dissociation de l'anhydride carbonique. Le combustible chargé froid se réchauffe, et, sous l'action de la chaleur des gaz ascendants, il perd peu à peu ses éléments volatils, vapeur d'eau, hydrocarbures, etc. Dans ce cas, la phase gazeuse qui s'échappe du foyer est un mélange d'oxyde de carbone, d'azote, de vapeur d'eau, d'hydrocarbures et d'un peu d'anhydride carbonique.

Réduit-on au contraire beaucoup l'épaisseur du combustible, de manière à supprimer autant que possible la zone de dissociation de l'anhydride carbonique, les matières volatiles sont alors directement volatilisées par la chaleur des gaz de la zone de combustion. Si l'épaisseur est telle que tout l'oxygène se trouve à l'état d'anhydride carbonique, les hydrocarbures qui se dégagent ne peuvent pas brûler, et sont entièrement perdus. Pour obtenir une combustion complète, il faut donc réduire l'épaisseur du combustible de telle sorte qu'une certaine partie d'oxygène non encore combiné puisse brûler les gaz produits. Dans ces conditions, on comprend combien il est difficile de régler exactement l'épaisseur du combustible et l'arrivée de l'air.

Cette difficulté a été tournée en partie dans les fours où une certaine quantité d'air arrive au-dessus du combustible pour brûler les gaz tels que les hydrocarbures volatilisés et l'oxyde de carbone qui a pu se former. On se trouve ainsi avoir à résoudre le problème de la combustion des gaz, précédemment examiné, et, pour que la combustion soit aussi complète que possible, il est important de chauffer préalablement cet air qu'on désigne sous le nom *d'air secondaire*, pour le distinguer de l'air envoyé sous la grille et qui porte le nom *d'air primaire*. On est ainsi ramené pour la disposition de la partie supérieure du foyer aux conditions de la combustion des gaz.

Pour avoir une combustion aussi bonne que possible, la pratique montre qu'il faut admettre sous la grille une quantité d'air notablement plus grande que celle strictement nécessaire. La proportion d'air en trop ne descend guère au-dessous de 25 p. 100 de la quantité nécessaire, quelquefois elle s'élève jusqu'à 30 p. 100.

4° Combustion dans les foyers a vent soufflé. — Les transformations métallurgiques se font souvent au contact même du combustible solide, et c'est en général le cas pour la réduction du plus grand nombre des oxydes métalliques. Le combustible, coke ou charbon de bois, ne contenant pas d'éléments volatils, est chargé dans le four par lits alternant avec des lits de minerai. La hauteur d'ensemble de ces lits est très variable; elle peut varier de quelques décimètres dans les bas foyers, jusqu'à plus de 25 mètres dans les hauts fourneaux à fonte.

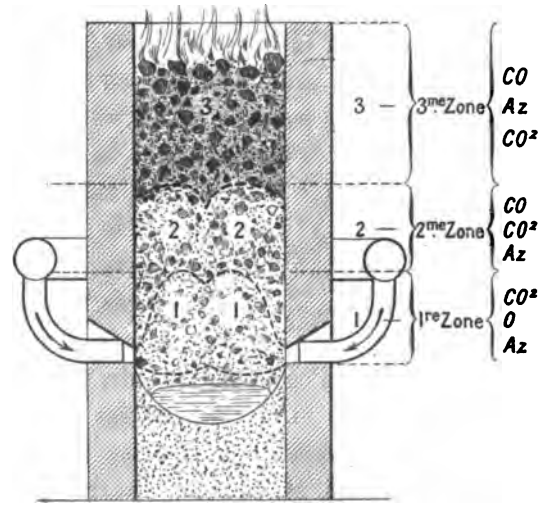

Fig. 59. — Foyer à vent soufflé par des tuyères.

Par suite même de la hauteur des charges, la résistance opposée au passage du courant gazeux est considérable, et, pour la vaincre, on a recours à l'emploi du vent forcé. Celui-ci arrive au bas du four

par une série de trous percés dans la paroi, et munis de tuyères reliées à un tuyau porte-vent qui communique avec un ventilateur ou avec une machine soufflante. Suivant la section du four, le nombre des tuyères est plus ou moins grand.

Le cas le plus simple à étudier est celui où le combustible remplit seul le four, sans aucune matière à élaborer. Le vent forcé pénètre dans le four et subit une série de transformations en s'élevant dans la masse de combustible qui surmonte l'arrivée du vent (fig. 59).

Devant les tuyères, il rencontre le combustible incandescent. La combustion commence immédiatement et donne lieu à des zones analogues à celles précédemment indiquées pour la combustion sur grille.

Dans une première zone 1, se produit la combustion complète avec formation d'anhydride carbonique. On y trouve à la fois de l'anhydride carbonique, de l'oxygène et de l'azote, et souvent un peu d'oxyde de carbone. Sur les limites de la zone l'oxygène a disparu.

La zone 2, relativement froide, correspond à la dissociation de l'anhydride carbonique par le carbone. A une certaine hauteur au-dessus des tuyères, la phase gazeuse ne contient plus que : oxyde de carbone et azote avec un peu d'anhydride carbonique résultant de la dissociation partielle de l'oxyde de carbone, et sa composition reste sensiblement la même jusqu'à la sortie du four.

L'étendue des zones est variable ; elle dépend surtout de la densité et de la porosité du combustible, de la vitesse des gaz et de la vitesse d'arrivée du vent par les tuyères.

Un combustible poreux et peu dense est en contact intime avec les gaz. La zone de combustion est, par suite, très réduite, car la transformation de l'oxygène en anhydride carbonique se fait très rapidement. Dès sa formation, ce gaz se trouve en présence de carbone facilement oxydable, et sa dissociation commence. Elle se fait d'ailleurs rapidement, et la zone correspondante est par suite elle-même très petite. L'étendue des zones est donc d'autant plus faible que le combustible est plus poreux, moins dense, et en morceaux plus petits, autrement dit, que la surface présentée au vent par le combustible est plus grande. Suivant la vitesse des gaz dans le four, la phase gazeuse reste plus ou moins longtemps au contact du combustible.

Si la vitesse est faible, les réactions s'effectuent dans un petit espace et les zones de combustion n'ont qu'une faible étendue. Au contraire, une grande vitesse des gaz allonge les zones et dans certains cas favorise la combustion complète.

La vitesse d'arrivée de l'air par les tuyères influe surtout sur l'étendue de la zone de combustion. La pression due à la vitesse fait pénétrer l'air à l'intérieur même du combustible, et la combustion pour anhydride carbonique s'effectue dans un espace très réduit. Au contraire la zone de dissociation commence plus bas, et il est, dans ces conditions, tout à fait impossible d'obtenir des fumées pauvres en oxyde de carbone.

Les transformations se font d'une manière un peu différente quand des corps à élaborer sont chargés dans le four en même temps que le charbon. On peut d'abord admettre que les gaz et le charbon n'exercent aucune action chimique sur la matière qu'il s'agit simplement de fondre. C'est le cas qui se rencontre dans les fonderies de seconde fusion, où la fonte est fondue dans des fours désignés sous le nom de *cubilots*.

Le four est ainsi rempli d'un mélange de combustible et de lingots de fonte ; mais le poids du charbon ne représente guère que 8 à 15 p. 100 du poids du métal.

Le but qu'on se propose est d'obtenir la fusion de la fonte en consommant le minimum de combustible. On cherche par suite à produire une combustion aussi complète que possible, et à utiliser la chaleur des fumées au chauffage de la fonte en train de descendre dans le four. Mais, pour que l'échange de chaleur se fasse bien entre le métal et la phase gazeuse, il est nécessaire que la hauteur du four soit assez grande. Dans ce cas, il est à craindre que l'anhydride carbonique produit n'agisse sur le carbone, et qu'à la partie supérieure du cubilot la phase gazeuse ne contienne une grande proportion d'oxyde de carbone.

On peut remédier en partie à cet inconvénient par l'emploi d'un combustible dense et peu poreux chargé dans le four en gros morceaux. Le contact de l'anhydride carbonique avec le charbon est ainsi peu intime, et comme la masse de fonte le refroidit brusquement, sa température tombe rapidement au-dessous de celle nécessaire pour sa décomposition rapide.

Pour obtenir au cubilot la marche la plus économique, les conditions à observer peuvent se résumer comme suit :

1° *Combustible dense, peu poreux, en gros morceaux ;*

2° *Grande vitesse des gaz dans le cubilot, et par suite soufflage d'une grande quantité d'air dans un temps donné ;*

3° *Faible pression du vent aux tuyères, ce qui exige de larges et nombreuses arrivées d'air.*

CHAPITRE XIII

UTILISATION DE LA CHALEUR DANS LES FOURS MÉTALLURGIQUES

I. — Causes de pertes d'énergie dans l'utilisation des combustibles.

Il ne semble pas qu'il soit possible d'utiliser complètement la chaleur susceptible d'être dégagée par la combustion. De multiples causes de pertes interviennent à chaque instant, et, si l'on peut remédier aux unes dans une certaine mesure, il en est d'autres, invariables, qui dépendent essentiellement de la nature de l'énergie thermique.

Parmi les premières, il y a lieu de citer le *coulage des escarbilles* qui se produit toujours dans les foyers alimentés par les combustibles solides tels que les houilles, les cokes, les anthracites, brûlant sur grilles. C'est là un défaut inhérent au combustible, qui provient de sa friabilité, de sa trop grande finesse ou d'une teneur en cendres trop forte. Dans ce dernier cas, et si les cendres sont surtout un peu fusibles, il se produit des mâchefers, des scories à demi fondues. Des morceaux de charbon y sont englobés, et ainsi soustraits au contact de l'air, ils passent dans le cendrier. Suivant la conduite du feu et la qualité du combustible, la perte peut varier du simple au décuple.

L'*excès d'air* nécessaire pour une bonne combustion est encore une cause de perte d'énergie thermique. La quantité de chaleur dégagée n'est pas amoindrie, mais la température de combustion est notablement abaissée. C'est ainsi que l'admission de 5 p. 100 d'air en trop abaisse de près de 100° la température de combustion du carbone brûlé pour anhydride carbonique.

Malgré cet excès d'air, certaines parties des combustibles préalablement transformées en gaz combustible, échappent à la combus-

tion. Il y a là une *perte de chaleur latente* qui provient d'une combustion incomplète ; elle est surtout sensible dans les fours à basse température. Non seulement cette perte diminue la température de combustion, mais elle entraîne encore tout à fait inutilement dans les fumées une certaine quantité de chaleur sensible comme le font les gaz inertes.

Enfin la combustion du carbone par l'air constitue une réaction irréversible dans laquelle intervient une quantité de chaleur non compensée, utilisable, et une autre *quantité compensée* résultant de la variation d'entropie, avant et après la transformation. Cette chaleur compensée constitue une perte nette ; on peut la calculer approximativement en réalisant la réaction d'une manière réversible, et l'on trouve qu'elle est d'environ de 5 à 7 p. 100 de la chaleur totale produite.

II. — Bilan thermique d'une opération métallurgique.

Les transformations qui s'effectuent au cours d'une opération métallurgique sont généralement nombreuses. Il est cependant indispensable d'établir le bilan de l'énergie et de se rendre compte de l'énergie effectivement utilisée.

Tous les éléments qui interviennent dans l'opération forment un système dont on connaît l'état initial et l'état final. Il suffit d'avoir préalablement déterminé le poids de chaque élément, sa température, sa pression et sa composition chimique.

Pour calculer le bilan des transformations de l'énergie, on peut déterminer l'énergie totale du système initial et celle du système final. Les deux quantités ainsi trouvées sont égales et elles représentent la quantité totale d'énergie mise en jeu.

Dans la plupart des opérations, l'énergie chimique et l'énergie thermique sont généralement seules à intervenir. Dans ces conditions, on peut simplifier le bilan, en comptant d'un côté toutes les quantités de chaleur apportées dans le four ou *chaleurs positives*, de l'autre toutes les chaleurs perdues et emportées, ou *chaleurs négatives*.

Le *bilan thermique* ainsi établi correspond soit à l'unité de temps, soit souvent à l'unité du produit marchand obtenu. Il comprend une série de termes qu'on peut classer sous les titres suivants.

Les chaleurs positives comprennent :

a) La chaleur dégagée par la combustion ;
b) La chaleur sensible apportée de l'extérieur;
c) La chaleur dégagée par certaines réactions.

Dans les chaleurs négatives interviennent :

d) La chaleur emportée par les fumées;
e) La chaleur emportée par les produits solides ou liquides ;
f) La chaleur absorbée par certaines réactions ;
g) La chaleur perdue par rayonnement.

A. — Chaleurs positives

a) *Chaleur dégagée par la combustion.* — La chaleur qui passe à l'état sensible résulte d'une transformation d'énergie chimique en énergie thermique. Elle est proportionnelle au poids du combustible brûlé et à son pouvoir calorifique. Quand il s'agit d'un four à grille, il y a lieu de tenir compte des escarbilles.

Le plus souvent on admet dans les calculs que la combustion est complète, et l'on ajoute alors aux chaleurs négatives la chaleur correspondant à l'énergie chimique disponible — ou chaleur potentielle — des gaz combustibles qui ont échappé à la combustion.

Lorsqu'on brûle seulement du coke, il y a toujours une partie de l'oxyde de carbone produit qui passe dans les fumées. L'analyse de ces fumées permet de déterminer le rapport en poids de l'anhydride carbonique et de l'oxyde de carbone. Quand il s'applique aux hauts fourneaux, ce rapport est désigné sous le nom d'*indice de marche*, et la marche d'un haut fourneau par rapport à la consommation du combustible est d'autant plus économique que l'indice de marche est plus grand.

On peut alors calculer la chaleur dégagée par la combustion comme résultant d'une combustion incomplète dont le degré se détermine par l'indice de marche, et, dans l'évaluation des quantités de chaleur, il n'y a plus qu'à tenir compte des chaleurs sensibles.

b) *Chaleur sensible apportée de l'extérieur.* — Dans les fours de la métallurgie, une partie de l'air comburant est souvent chauffée avant son admission dans le four même ou dans le foyer. C'est ainsi que,

dans *les hauts fourneaux à fonte,* le vent soufflé par les tuyères est toujours préalablement chauffé à une température d'environ 800°. De même dans les fours à cuivre, marchant en *fusion pyriteuse*, le vent est quelquefois à la température de 300° à 400°.

L'apport de chaleur sensible, ainsi fait à la combustion, agit d'une double manière. D'abord il élève la température de combustion, et, par le fait qu'il diminue la consommation de combustible dans le four, il diminue en même temps la quantité de chaleur emportée par les produits brûlés.

Quelquefois la chaleur est entièrement empruntée aux matières à élaborer. C'est ainsi que des lingots d'acier fondu, rapidement démoulés et encore à demi fondus dans leur centre, se réchauffent d'eux-mêmes uniformément par leur chaleur latente de fusion. Il suffit de les placer debout dans de petites fosses en briques, pour que la température s'y répartisse également.

Ce n'est pas là un cas isolé en métallurgie. Des apports de chaleur considérables sont faits par le métal en élaboration dans les procédés de fabrication de l'acier par le procédé Bessemer et le procédé Martin-Siemens. Il en est de même dans l'affinage des mattes de cuivre par le procédé Manhès. Cette manière d'agir constitue souvent une véritable *récupération* de la chaleur perdue du four qui a traité antérieurement la matière. D'autres fois ces matières élaborées sont préalablement chauffées dans un four spécial, ce qui exige une certaine consommation de combustible.

c) *Chaleur dégagée par certaines réactions.* — Dans les transformations métallurgiques, il est souvent commode d'examiner en une seule fois les réactions qui dégagent de la chaleur et celles qui en absorbent; on fait alors figurer celles-ci avec le signe — dans le bilan des chaleurs dégagées.

C'est ce qu'il convient de faire par exemple dans la dissociation du carbonate ferreux, qui se transforme en oxyde ferrique sous l'action de l'air et d'une température suffisamment élevée. Dans le grillage des sulfures, on tient compte à la fois de la combustion du soufre et du métal et de la dissociation de ces deux éléments.

B. — Chaleurs négatives

d) *Chaleur emportée par les produits gazeux brûlés (fumées).* — La chaleur emportée par les fumées varie avec le type du four et avec les matières à élaborer.

Les fumées qui s'élèvent dans un haut fourneau ou simplement dans un four à cuve peuvent céder la plus grande partie de leur chaleur aux matières solides à élaborer qui descendent lentement, progressivement. Dans un haut fourneau où les gaz atteignent plus de 1 400° dans la zone de combustion, il n'est pas rare que les gaz s'échappent du fourneau seulement à une température de 200° à 300°. Presque toute leur chaleur sensible a été utilisée pour le chauffage des matières et pour leur dessiccation. Le même principe est appliqué à un grand nombre de fours où la matière à élaborer avance progressivement des régions froides vers les régions chaudes. On le rencontre dans les fours de réchauffage de l'acier dits *fours roulants* et dans les fours de grillage dits *fours à pelletage continu.*

Quand il s'agit de certaines fabrications, telles que l'acier fondu, le gaz d'éclairage, etc..., les gaz brûlés s'échappent du four à la température de celui-ci, et les pertes de chaleur par les fumées sont d'autant plus grandes que la température du four est plus élevée.

On peut se faire une idée des quantités de chaleur perdues par quelques exemples :

Four à acier. — Dans un four à acier à 1 600°, la température des gaz brûlés est également de 1 600°. Si la chaleur est obtenue au moyen de la combustion du carbone, les produits brûlés ont la composition théorique :

$$CO^2 + 4Az^2$$

Les chaleurs d'échauffement moléculaires sont à 1 600° ;

CO^2	23,1 calories.
$4Az^2$	50,0 —
Chaleur totale des fumées	73,1 calories.

La quantité de chaleur dégagée par molécule d'anhydride carbonique formé est de 97,6 cal. La proportion de la chaleur totale qui passe dans les produits brûlés est représentée par le quotient $\frac{73,1}{97,6}$,

soit 0,75. La perte par les produits brûlés est ainsi de 75 p. 100 de la chaleur totale dégagée.

Four à gaz. — Un four à gaz à 1 000° utilise mieux la chaleur qu'un four à acier.

Les chaleurs d'échauffement moléculaires sont, à 1 000° :

CO^2	12,2 calories.
$4Az^2$	29,6 —
Chaleur totale des fumées	41,8 calories.

La perte par les produits brûlés représente 42 p. 100 de la chaleur totale dégagée.

e) *Chaleur emportée par les produits solides ou liquides.* — Les escarbilles que produit la combustion sont la cause d'une perte de chaleur. Une partie de leur chaleur sensible est prise par l'air comburant, mais la principale perte résulte surtout de la teneur des escarbilles en charbon. Il n'est pas rare de retrouver dans le cendrier, même dans des foyers bien conduits, jusqu'à plus de 10 p. 100 du charbon chargé sur la grille.

Dans le grillage des minerais au four à cuve, minerais de fer, calamine, carbonate de chaux, etc., les produits solides, retirés du four ne sont en général qu'à une température très peu élevée. Presque toute la chaleur qu'ils contiennent dans la zone chaude passe dans l'air comburant et est ainsi ramenée dans la zone de combustion. Ce chauffage de l'air par les produits obtenus dans le grillage constitue une véritable *récupération.*

Quand les produits sont liquides, il est plus difficile de tirer parti de leur énergie thermique. Il faut d'abord qu'ils sortent du fourneau à l'état liquide, et la chaleur qu'ils emportent ainsi est complètement perdue pour cet appareil. Elle peut d'ailleurs se retrouver dans une autre opération suivant immédiatement la coulée.

Si l'on désigne par :

C la chaleur totale par unité du métal au moment de la coulée ;

C′ la chaleur totale par unité du laitier au moment de la coulée ;

l la proportion du laitier par unité de métal ;

la chaleur totale emportée par les produits fondus est par unité de poids du métal.

$$C + C'l.$$

On détermine dans chaque cas particulier la valeur de C et de C'.

f) *Chaleur absorbée par certaines réactions.* — Généralement, on calcule cette quantité de chaleur négative en même temps que la chaleur positive dégagée par d'autres réactions.

g) *Perte de chaleur par le rayonnement.* — Tous les matériaux qui entrent dans la construction des fours et des foyers sont plus ou moins conducteurs de la chaleur, et on ne peut, par suite, complètement empêcher le rayonnement. Quelquefois même, les parois des fourneaux sont revêtues d'appareils refroidisseurs, tels que cadres à eau, pour assurer la conservation des parois. Cette pratique très en usage, est surtout appliquée dans la fabrication de la fonte au haut fourneau et dans les fours à cuve de la fusion des minerais de cuivre et des minerais de plomb.

On cherche cependant à diminuer le rayonnement, en donnant à tout l'ensemble du four *une forme aussi ramassée que possible*, de manière à réduire au minimum les surfaces libres rayonnantes. C'est là précisément un des avantages du four Siemens, connu sous le nom de *four Biedermann et Harvey*. Quelquefois la chaleur rayonnante est utilisée pour le chauffage de séchoirs, par exemple dans les briqueteries.

Enfin, comme la chaleur perdue par rayonnement est proportionnelle au temps, plus la marche du four est accélérée et moins le rayonnement intervient par tonne de matière élaborée.

III. — **Bilan thermique de la fabrication d'une tonne de fonte.**

Les transformations qui s'effectuent dans la fabrication de la fonte au haut fourneau sont particulièrement nombreuses. On peut cependant établir le bilan de l'énergie, et se rendre compte de l'énergie effectivement utilisée.

Le système initial comprend : les minerais, la castine, le coke, le vent soufflé.

Le système final comprend : le métal fondu, le laitier fondu, les gaz du gueulard, la chaleur perdue par rayonnement.

A. — Chaleurs reçues ou absorbées

Les quantités de chaleur positives sont apportées par la combustion du coke ou du charbon de bois, chargés dans le haut fourneau, par lits alternant avec la castine et le minerai, et par le vent soufflé toujours chauffé à une température élevée.

Le bilan est établi pour une tonne de fonte produite.

a) *Chaleur produite par la combustion du coke.* — Soit :

ϖ_1 le poids du carbone contenu dans le coke par tonne de fonte ;
ϖ_2 le poids du carbone contenu dans la castine ;
ϖ_3 le poids de carbone absorbé par la fonte.

Le poids du carbone brûlé est $\varpi_1 - \varpi_3$; celui du carbone passé à l'état de gaz :

$$\varpi = \varpi_1 + \varpi_2 - \varpi_3.$$

La marche du haut fourneau est caractérisée par l'*indice de marche*, qui donne le rapport en poids de l'anhydride carbonique à l'oxyde de carbone dans les fumées du haut fourneau. On a par suite pour cet indice :

$$m = \frac{CO^2 \text{ en poids.}}{CO \text{ en poids.}}.$$

Si l'on désigne par x, le poids d'oxyde de carbone contenu dans ces gaz par tonne de fonte, on a pour les poids du carbone contenu dans l'anhydride carbonique et dans l'oxyde de carbone des fumées :

$$\underbrace{\frac{3}{7}x}_{CO} + \underbrace{\frac{3}{11}mx}_{CO^2} = \varpi$$

d'où l'on déduit la valeur de x :

$$x = \frac{77\,\varpi}{33 + 21\,m}.$$

Mais la combustion de 1 kilogramme de carbone, brûlant pour CO, dégage 2440 calories et pour CO^2, 8120 calories. La chaleur dégagée par la combustion du carbone est ainsi :

$$Q_a = \left(\frac{3}{11}mx - \varpi_2\right) 8120 + \frac{3}{7}mx \times 2440.$$

Il y a lieu de remarquer que, dans les chaleurs négatives, il n'y a plus maintenant à s'occuper de la chaleur latente correspondant à l'énergie chimique de l'oxyde de carbone. Elle a été directement retranchée de la chaleur produite par la combustion complète.

b) *Chaleur apportée par le vent.* — L'oxygène combiné contenu dans les gaz brûlés du fourneau, provient à la fois de l'oxygène du vent soufflé et de l'oxygène fourni par la charge (oxygène de Fe^2O^3, oxygène de CO^2 de la castine, etc.).

L'analyse de la charge permet de calculer la quantité d'oxygène qu'elle contient par tonne de fonte. Soit :

d cette quantité d'oxygène ;
y la quantité d'oxygène du vent correspondant.

La quantité d'oxygène dans les gaz du gueulard s'obtient facilement ; elle est égale à :

$$\frac{4}{7}x + \frac{8}{11}mx$$

et l'on a par suite

$$y + d = \frac{4}{7}x + \frac{8}{11}mx.$$

L'air à 12° tient en moyenne 8 grammes d'eau par mètre cube d'air pesant 1 300 grammes, et l'oxygène de l'eau représente 0,02373 de l'air humide. La quantité d'oxygène correspondant à l'air sec est :

$$z = 0{,}9737\ y$$

et le poids correspondant de l'azote $3{,}33z$.

On a ainsi :

Pour le poids de l'air sec.	$4{,}33\ z$.
Pour le poids de l'air humide.	$1{,}0062 \times 4{,}33 \times z$.

Si l'on désigne par e la chaleur d'échauffement par kilogramme de l'air à la température t du vent, la chaleur apportée par le vent est représentée par l'expression :

$$Q_b = 1{,}0062 \times e \times 4{,}33 \times z.$$

Il est facile de calculer la valeur de e en supposant que le vent soit chauffé à 800°.

Les tables d'échauffement de 1 kilogramme donnent, à 800°, les chaleurs d'échauffement suivantes :

1 kilogramme d'oxygène à 800°	181 cal.
3,33 d'azote à 800°	692,64 —
4,33 d'air sec à 800°	873,64 cal.

On peut alors écrire :

1,292 kg. d'air sec à 800°.	$\frac{873,64 \times 1,292}{4,33} = 260$ cal.
0,008 kg. de vapeur d'eau à 800°	3,64 —
Chaleur d'échauffement d'un mètre cube d'air humide. . .	263,64 cal.
Chaleur d'échauffement d'un kilogramme d'air humide. .	202,8 cal.

La valeur de e est ainsi de 202,8 cal.

c) *Chaleur produite par certaines réactions.* — Certaines réactions dégagent de la chaleur dans les transformations qui s'effectuent au haut fourneau. Tel est le cas pour l'incorporation dans la fonte des éléments carbone, silicium, manganèse, soufre, phosphore, etc., et la formation des laitiers, c'est-à-dire la combinaison de la silice avec des bases telles que la chaux, la magnésie, l'alumine.

Ces quantités de chaleur sont pour le moment inconnues, elles ne correspondent qu'à de faibles poids. On admet cependant que la chaleur de formation des silicates doit être anologue à celle des carbonates, et l'on compense la quantité de chaleur ainsi négligée en ne tenant pas compte de la dissociation de la castine ou carbonate de calcium.

B. — Chaleurs emportées ou perdues

Les quantités de chaleur négatives résultent de la chaleur sensible des fumées, de la réduction du fer et des éléments qui interviennent dans la fonte, de la fusion de la fonte et du laitier, de la vaporisation de l'eau des charges, et de la dissociation des charges.

d) *Chaleur sensible emportée par les fumées.* — Les gaz qui s'échappent du haut fourneau contiennent par tonne de fonte produite les proportions suivantes en poids :

CO.	x
CO^2	mx
Az	3,33 z
H^2O	donnée par l'analyse des fumées et la loi de variation des masses.

quelquefois on y rencontre aussi de l'hydrogène et différents carbures gazeux.

On connaît la température t' des fumées et leur composition ; les tables des chaleurs d'échauffement permettent de calculer la chaleur totale sensible emportée.

Quant à la chaleur latente, elle a déjà été déduite de la quantité de chaleur due à la combustion du coke.

e) *Chaleur absorbée par les produits liquides.* — On peut mesurer la chaleur totale de la fonte et celle du laitier, comme il est indiqué au chapitre des *Laitiers et Scories.*

En adoptant les notations précédemment employées, on obtient pour la chaleur emportée par le métal et le laitier

$$a + lb.$$

a se rapportant à la tonne de fonte et b à la tonne de laitier.

f) *Chaleur absorbée par certaines réactions.* — A la partie supérieure du fourneau, les gaz chauds qui montent à travers les charges dissocient le carbonate de calcium, et vaporisent l'eau contenue dans le lit de fusion.

Si l'on désigne par :

t' la température des gaz du fourneau ;
r le poids d'eau par tonne de fonte ;
s le poids de la castine ;
q sa chaleur de décomposition.

la chaleur absorbée est :

$$r \left\{ 637 + 0{,}48\,(t' - 100) \right\} + sq.$$

La réduction du fer et des éléments étrangers absorbent de grandes quantités de chaleur qui ont été mesurées pour un certain nombre de corps. Les chiffres qu'on peut admettre par kilogramme de métal réduit ont été indiqués précédemment page 177.

L'analyse chimique, en donnant la composition de la fonte, permet de calculer immédiatement les quantités de chaleur ainsi absorbées par ces réductions.

g) *Chaleur perdue par rayonnement.* — On ne peut guère évaluer la chaleur de rayonnement; on admet qu'elle est égale à la diffé-

rence des deux sommes trouvées pour les chaleurs positives et pour les chaleurs négatives.

IV. — Bilan thermique d'une opération Bessemer.

L'opération Bessemer consiste à transformer la fonte préalablement fondue en fer fondu. On brûle, par un violent courant d'air, les impuretés telles que le carbone, le silicium, le manganèse, et dans certain cas, le phosphore.

A son état initial, le système est formé uniquement par de la fonte fondue dont la température est comprise entre 1 300 et 1 400°. Le système final se compose de fer fondu ne contenant plus que des trace d'impuretés, et dont le point de fusion s'élève jusqu'à 1550°. A la fin de l'opération, la température effective du métal fondu est comprise entre 1 580° et 1 700°.

Pendant la transformation a lieu toute une série de réactions. Pour brûler, les éléments silicium, phosphore, carbone, etc. doivent d'abord se séparer du métal fondu, avec lequel ils forment soit une dissolution, soit une combinaison. La combustion sous l'action de l'air est très vive, le silicium se transforme en silice, le manganèse en oxyde manganeux, le carbone en oxyde de carbone, le fer en oxyde ferreux, etc. Quelques-uns de ces oxydes se combinent entre eux, la silice par exemple avec l'oxyde manganeux, et il se forme à la surface du métal une certaine quantité de scories. S'il s'agit d'enlever le phosphore, il est nécessaire d'ajouter de la chaux en grande quantité pour former avec l'anhydride phosphorique un phosphate très basique.

Dans ces conditions, le bilan thermique d'une opération Bessemer peut s'établir comme suit, par tonne de fonte.

Les chaleurs positives comprennent :

a) La chaleur sensible apportée par la fonte ;

b) La chaleur de combustion des éléments brûlés ;

c) La chaleur de combinaison des éléments formés.

Dans les chaleurs négatives interviennent :

d) La chaleur emportée par le métal affiné (fer ou acier) ;

e) La chaleur emportée par les produits de la combustion (fumées et scories) ;

f) La chaleur absorbée par la dissociation des éléments associés au fer ;

g) La chaleur perdue par rayonnement.

A. — Chaleurs positives

a) *Chaleur sensible apportée par la fonte.* — Soient t la température de la fonte, q sa chaleur totale d'échauffement entre la température ordinaire et la température t. Cette quantité q de chaleur s'applique non seulement à la chaleur d'échauffement proprement dite, elle comprend encore la chaleur latente de fusion. La quantité de chaleur ainsi apportée est q.

Cette valeur de q comprend en réalité une somme des quantités de chaleur contenues dans les divers éléments de la fonte. On peut les calculer, car elles correspondent aux chaleurs d'échauffement des divers composants. Ces chaleurs d'échauffement sont pour 1 kilogramme de l'élément porté à 1 500°.

Pour le carbone	375 calories.
Pour le fer	300 —
Pour le manganèse	300 —
Pour le silicium	300 —
Pour le phosphore	375 —

b) *Chaleur de combustion des éléments brûlés.* — Les quantités de chaleur produites par la combustion des éléments brûlés varient avec la température. Le silicium, par exemple, qui, en brûlant à la température ordinaire, dégage une quantité de chaleur A par kilogramme, dégage à la température t une quantité de chaleur $A + mt$. Le nombre m représente la différence entre la chaleur totale absorbée par 1 kilogramme de silicium et l'oxygène correspondant, et la chaleur totale de la silice à la même température. Autrement dit, m est la différence des variations d'entropie du système initial *silicium et oxygène* entre 0° et la température t et du système final *silice* dans les mêmes conditions.

Pour les éléments tels que le fer, le manganèse, le silicium, le phosphore, qui sont dans la fonte à l'état liquide et qui donnent des composés liquides, les différences entre les chaleurs latentes sont peu importantes avant et après l'oxydation, et la différence des variations d'entropie, représentée par m est à peu près négligeable.

Pour le carbone, au contraire, qui passe de l'état liquide à l'état gazeux, la différence est notablement plus grande et on ne connaît pas encore le pouvoir calorifique du carbone liquide.

On peut cependant, pour avoir une idée approximative de l'influence des éléments, supposer nulles les différences des variations d'entropie et utiliser les chaleurs de combustion à la température ordinaire. Par kilogramme d'élément brûlé, on obtient alors les quantités de chaleur suivantes :

Carbone en oxyde de carbone	2 440	calories.
Fer en oxyde ferreux	1 300	—
Manganèse en oxyde manganeux	1 723	—
Silicium en silice	7 830	—
Phosphore en anhydride phosphorique	5 760	—

c) *Chaleur de combinaison des éléments formés.* — Dans le procédé Bessemer il se forme des silicates ferreux, manganeux; dans le procédé Thomas interviennent de grandes quantités de phosphate de chaux basique, obtenues par l'acide phosphorique résultant de la combustion du phosphore et par une addition importante de chaux.

Les chaleurs dégagées sont inconnues, et on ne peut les comprendre dans le bilan thermique.

B. — Chaleurs négatives

d) *Chaleur emportée par le métal affiné.* — Le métal affiné ne contient que très peu d'éléments étrangers; si la fonte renferme 8 p. 100 d'impuretés par exemple, le fer produit ne représente que 920 kilogrammes par tonne de fonte. La température à la fin de l'opération est t', la chaleur totale du fer à cette température est q' par kilogramme et par tonne de fonte $920 \times q'$.

e) *Chaleur emportée par les produits de la combustion.* — Les produits de la combustion par l'air sont gazeux ou liquides. Les premiers formés d'azote et d'oxyde de carbone, s'échappent à des températures comprises entre t et t'. Les produits liquides sont en partie projetés hors de l'appareil à des températures également variables comprises entre t et t', ou restent en partie à l'état de scories fondues au-dessus du métal fondu.

Avec une certaine approximation, on peut admettre que la tempé-

rature des produits de la combustion est la moyenne entre t et t', soit $\frac{t+t'}{2}$.

Combustion du carbone. — La transformation de 1 kilogramme de carbone en oxyde de carbone par combustion à l'air donne comme produits 2,33 kg. d'oxyde de carbone et 4,45 kg. d'azote.

Si l'on suppose que la fonte est apportée à la température de 1 400° et l'acier coulé à 1 600°, la température moyenne $\frac{t+t'}{2}$ est égale à 1 500°. A cette température, l'échauffement d'un kilogramme d'azote ou d'un kilogramme d'oxyde de carbone exige 411 calories. On a donc pour les chaleurs d'échauffement :

De l'oxyde de carbone	958 calories.
De l'azote	1 829 —
Soit au total	2 787 calories.

Combustion du fer. — Les produits de la combustion de 1 kilogramme de fer sont formés de 1,28 kg. d'oxyde ferreux et de 0,94 kg. d'azote. Si l'on admet que la chaleur spécifique moyenne de l'oxyde ferreux entre 0° et 1 500° soit de 0,20, les chaleurs d'échauffement sont :

Pour l'oxyde ferreux	384 calories.
Pour l'azote	386 —
Au total	770 calories.

Combustion du manganèse. — Si l'on admet la chaleur spécifique moyenne de 0,18 pour l'oxyde manganeux entre 0° et 1 500°, les produits de la combustion, représentés par 1,29 kg. d'oxyde manganeux et 0,97 d'azote, absorbent :

L'oxyde manganeux	343 calories.
L'azote	399 —
Au total	742 calories.

Combustion du silicium. — La chaleur spécifique moyenne de 0° à 1 500° d'un kilogramme de silice peut être représentée par 0,18. Les produits de la combustion formés de 2,14 kg. de silice et de 4,82 kg. d'azote absorbent :

La silice	578 calories.
L'azote	1 595 —
Au total	2 173 calories.

Combustion du phosphore. — Le poids de l'anhydride phosphorique, par kilogramme de phosphore brûlé, est de 2,29 kg. ; celui de l'azote de 4,3 kg. Si l'on admet 0,25 pour la chaleur spécifique moyenne de l'anhydride phosphorique entre 0° et 1 500°, on obtient pour les chaleurs d'échauffement :

Pour l'anhydride phosphorique	618 calories.
Pour l'azote	1 767 —
Au total	2 485 calories.

f) *Chaleur de dissociation des éléments associés au fer.* — Dans la fonte fluide, les éléments étrangers sont simplement dissous dans le fer, soit combinés avec lui. Les quantités de chaleur qu'absorbent la séparation sont inconnues, et on ne peut les comprendre dans le bilan thermique.

Il semble cependant qu'on puisse admettre avec une assez grande approximation que la quantité de chaleur totale est sensiblement égale à celle dégagée par la combinaison des éléments oxydés, et que l'erreur commise en négligeant la chaleur de combinaison et la chaleur de dissociation soit peu considérable.

g) *Chaleur perdue par rayonnement.* — La chaleur perdue par rayonnement dépend de la durée de l'opération. Celle-ci est généralement très courte et est terminée au bout de quelques minutes. La haute température donne cependant une perte notable par rayonnement qui ne peut être calculée que par différence.

Application. — Sans calculer le bilan complet d'une opération Bessemer ou Thomas, il est facile de se rendre un compte approximatif de la quantité de chaleur qu'apporte au métal la combustion des divers éléments, et l'élévation de température qui en résulte.

D'après Grüner, la chaleur de la fonte grise, à son entrée dans le convertisseur Bessemer, serait voisine de 280 calories par kilogramme à la température de 1 400°, ce qui correspond à une chaleur spécifique moyenne de 0,20 du fer entre 0° et 1 400°.

Entre 1 400 et 1 600° on peut admettre que la chaleur spécifique du fer est voisine de 0,23. Pour élever de 1° la température d'une tonne de fonte, il faut donc 230 calories.

On connaît la chaleur apportée ou dégagée par un kilogramme d'un élément, et la chaleur emportée par les fumées et les scories. La

chaleur disponible est la différence de ces deux termes; si on la multiplie par 10, on obtient *la chaleur disponible par unité de teneur en l'élément considéré*. Cette chaleur disponible produit une élévation de la température du métal, qui s'obtient en divisant la chaleur disponible par 230.

Le tableau suivant donne une idée de l'échauffement ainsi produit par une unité pour cent de chaque élément.

ÉLÉMENTS	QUANTITÉS DE CHALEUR				ÉLÉVATION de la température.
	dégagées.	apportées.	emportées.	disponibles.	
Carbone	24 400	3 750	27 870	280	1°,2
Fer.	13 000	3 000	7 700	8 300	36°,0
Manganèse	17 230	3 000	7 420	12 810	55°,7
Silicium	78 300	3 000	21 730	59 570	258°,0
Phosphore.	57 600	3 750	24 850	36 500	160°,0

On constate par ce tableau que le *carbone ne joue aucun rôle dans l'élévation de température du métal*. Il intervient seulement au commencement de l'opération pour abaisser le point de fusion du métal et maintenir celui-ci liquide.

La combustion du fer et celle du manganèse ne sont pas non plus suffisantes pour élever de 200° à 300° la température du bain liquide. Dès que le carbone est en partie brûlé, le relèvement du point de fusion du métal amène la solidification complète.

Aussi le procédé Bessemer nécessite-t-il des fontes tenant du silicium en notable quantité, et la proportion de cet élément dépend surtout de la température à laquelle la fonte est chargée dans l'appareil. Si elle est surchauffée à 1 400° ou 1 500°, un peu plus d'une unité de silicium suffit pour l'opération. Si elle est chargée seulement vers 1 250° à 1 300°, comme cela a souvent lieu, il est nécessaire qu'elle tienne 2 à 2,5 p. 100 de silicium.

Quant au phosphore il joue un rôle spécial dans l'opération Thomas, mais il ne doit pas exister dans les métaux soumis au procédé type Bessemer.

CHAPITRE XIV

RÉCUPÉRATION DE LA CHALEUR DES FUMÉES DES FOURS

PRINCIPES ET GÉNÉRALITÉS

L'expérience montre que les fumées des fours métallurgiques emportent avec elles une grande quantité de chaleur. Suivant le type du four et la nature des transformations qui s'y effectuent, les fumées sortent plus ou moins chaudes. Leur température est égale à celle du point du four qui donne accès dans les carneaux ou conduites des fumées.

Dans les hauts fourneaux, par exemple, les gaz, très chauds dans la zone de combustion, se refroidissent au contact des matières solides en élaboration et qui sont chargées froides au gueulard. Aussi les gaz sortant par ce gueulard sont-ils généralement à une température de 200° à 300° seulement.

Il en est autrement dans les fours à réverbère munis d'un laboratoire où s'effectuent les réactions. La température est sensiblement constante dans tout le laboratoire, on la désigne sous le nom de *température du four*. Les fumées s'échappent à la même température, et s'il s'agit d'un four à fondre l'acier, dont la température atteint et dépasse 1 600°, la plus grande partie de la chaleur produite ne peut être utilisée et est emportée par les gaz brûlés.

Ce sont là des pertes de chaleur faciles à constater, il s'agit en effet de *chaleur sensible* qui se manifeste par l'échauffement des gaz et qui constitue de l'*énergie thermique*. Dans d'autres fours, au contraire, par exemple dans les hauts fourneaux pour la fabrication de la fonte, les fumées bien que sortant à une faible température, renferment une *énergie chimique* ou chaleur latente considérable et susceptible de se transformer en chaleur sensible ou en puissance mécanique par la combustion.

On conçoit que, dans ces conditions, il y ait un grand intérêt à

tirer parti de cette chaleur perdue, à la *récupérer* pour l'appliquer soit à l'opération même d'où elle provient, soit à d'autres transformations. Tel est le but de la *récupération.*

L'effet produit est évidemment une meilleure utilisation de la chaleur résultant de la combustion. Le rendement en chaleur utilisée augmente en même temps que la chaleur récupérée dans les fumées; et, pour interpréter les résultats, il est commode de comparer les divers rendements obtenus. On désigne ici sous le nom de *rendement*, le coefficient obtenu en divisant par la chaleur totale produite la chaleur effectivement utilisée dans l'opération. Celle-ci se calcule par la différence entre la chaleur totale produite et la chaleur définitivement perdue dans les fumées. Généralement le rendement est donné pour cent de la chaleur produite, et il a pour expression :

$$\text{Rendement} = \frac{(\text{Chaleur produite} - \text{Chaleur emportée}) \times 100}{\text{Chaleur produite}}.$$

Dans chaque cas particulier, on obtient ce rendement en établissant les quantités de chaleur produite, et celles restant dans les fumées après la récupération. On ne peut d'ailleurs calculer ces dernières qu'en déterminant d'abord la perte totale de chaleur par les fumées avant la récupération, et de cette perte on déduit la chaleur récupérée.

Il y a donc lieu de considérer successivement :

I. L'utilisation des fumées riches en chaleur latente;

II. L'utilisation des fumées riches en chaleur sensible.

Pour chacun de ces cas on détermine :

1° Les pertes de chaleur par les fumées;

2° Leur récupération et leur utilisation.

I. — Utilisation des fumées riches en chaleur latente.

1° Pertes de chaleur par les fumées

Les fumées qui s'échappent des hauts fourneaux sont particulièrement riches en oxyde de carbone, et il résulte de là une perte de chaleur considérable dans la fabrication de la fonte. Chaque molécule de ce gaz emporte en effet 68,8 cal. En plus de l'oxyde de carbone, ces fumées contiennent un peu d'hydrogène, quelquefois des carbures hydrogénés, de l'anhydride carbonique et de l'azote. Il

[illegible] est à remarquer que la richesse en azote de ces gaz est notablement moins grande que dans les gaz de gazogènes : une partie de l'oxygène est en effet [illegible] par les minerais et des fondants.

La [illegible] de 30 à 32 [illegible] et la composition moyenne [illegible] gaz peut [illegible] par les nombres suivants :

[illegible]

ÉLÉMENTS	COMPOSITION en volumes.
[illegible]	24
[illegible]	2
[illegible]	2
[illegible]	12
[illegible]	60
[illegible]	100

La [illegible] à pression cons-tante est de [illegible] par mètre cube.

Le poids [illegible] à la pression de 760 millimètres est de 1,3[illegible]. Le [illegible] de ce gaz est de [illegible] calories.

[illegible] les gaz de hauts fourneaux les plus riches, en voici [illegible] :

	Haut fourneau de [illegible]	Haut fourneau de Wishaw près Glasgow
[illegible]	—	25,83
[illegible]	[illegible]	4,55
[illegible]	1,[illegible]	3,45
[illegible]	2,[illegible]	7,21
[illegible]	[illegible]	58,95
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	1,50	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]

[illegible] la [illegible] pyrométrique des fumées du fourneau de [illegible] 1,25 [illegible], celui des fumées du Wishaw de 1,[illegible] calories.

Généralement, les gaz de hauts fourneaux, provenant de la marche en fonte Thomas, ont un pouvoir calorifique de 900 à 1 000 calories par mètre cube.

Les quantités de chaleur latente, ainsi emportées par les gaz des hauts fourneaux, représentent une quantité d'énergie fort grande, empruntée au combustible brûlé. On peut la calculer sur un exemple de marche de haut fourneau.

Haut fourneau de Pittsburg. — Les chiffres donnés pour caractériser la marche de ce fourneau sont les suivants :

Coke consommé par tonne de fonte, à 89 p. 100 de carbone	0,840 tonne.
Castine pure par tonne de fonte.	0,452 —
Production par vingt-quatre heures, en fonte gris clair à 3,5 p. 100 de carbone	330 tonnes.
Indice de marche du fourneau.	0,671

On déduit de là que le poids de carbone chargé par tonne de fonte produite est :

Pour le coke	0,7476 tonne.
Pour la castine.	0,0542 —
Au total	0,8018 tonne.

Pour avoir le poids du carbone gazéifié, il suffit de retrancher du poids précédent le carbone qui passe dans la fonte, soit 35 kilogrammes; et il reste ainsi dans les gaz 0,7668 de carbone.

Le rapport du poids de l'anhydride carbonique à celui de l'oxyde de carbone est de 0,671. Si l'on désigne par x le poids de l'oxyde de carbone, celui de l'anhydride carbonique est $0,671 \times x$. La quantité de carbone contenu dans ces gaz est alors :

$$x \times \frac{3}{7} + 0,671 \times x \times \frac{3}{11} = 0,613\, x.$$

On a par suite :

$$x = \frac{0.8010}{0,613} = 1,250 \text{ tonne.}$$

Ces 1 250 kilogrammes d'oxyde de carbone représentent, à raison de 2 457 calories par kilogramme, une quantité de chaleur latente de 3 070 000 calories. Telle est la perte par tonne de fonte, et, pour les 330 tonnes produites par vingt-quatre heures, la perte totale est de 1 milliard 13 millions de calories.

2° Récupération et utilisation

Pour utiliser une telle quantité de chaleur, on dispose actuellement de *deux modes de récupération*. L'un consiste à brûler le gaz pour transformer sa chaleur latente en chaleur sensible; dans un autre, le gaz est directement appliqué dans des moteurs à gaz à la production de puissance mécanique.

La récupération par transformation en chaleur sensible a pour but de transmettre celle-ci au vent soufflé dans le fourneau ou air primaire. C'est un des rares cas en métallurgie où il est facile de chauffer de l'air primaire; sa température aux tuyères atteint généralement 800° à 900°.

On peut reprendre l'exemple du fourneau de Pittsburg pour calculer la chaleur ainsi récupérée, en admettant que l'air est soufflé à la température de 900°. Cette quantité de chaleur est le produit du poids de l'air par la chaleur d'échauffement de 0 à 900°.

Le poids de l'air soufflé par tonne s'établit par la proportion de l'azote dans les gaz du gueulard. Ceux-ci sont formés de :

1,250 t. d'oxyde de carbone contenant. . .	0,714 t. d'oxygène.
0,830 t. d'anhydride carbonique contenant.	0,609 t. —
Soit en tout de.	1,323 t. d'oxygène.

L'oxygène correspondant à l'air s'obtient en retranchant de ce total l'oxygène abandonné par l'oxyde de fer et par la castine :

0,450 t. de castine pure donnent	0,144 t. d'oxygène.
0,966 t. de fer à l'état de Fe^2O^3 donnent. .	0,414 t. —
Soit en tout	0,558 t. d'oxygène.

L'oxygène fourni par l'air a par suite un poids de 0,765 t. ce qui correspond à 2,550 t. d'azote. La composition du gaz du haut fourneau est, en poids, par tonne de fonte :

Oxyde de carbone	1,250 tonne.
Anhydride carbonique	0,830 —
Azote	2,550 —
Poids total	4,630 tonnes.

et la composition p. 100 :

	En poids.	En volumes.
Oxyde de carbone	27	29,2
Anhydride carbonique.	18	12,2
Azote	55	58,6
	100	100,0

Le volume total des gaz par tonne, mesuré à 0° et à la pression de 760 millimètres est de 3 463 mètres cubes; il représente 4,12 m^3 par kilogramme de coke.

Le pouvoir calorifique d'un mètre cube de gaz est de 890 calories, cette énergie provenant exclusivement de l'oxyde de carbone. Elle aurait été notablement augmentée si l'on avait tenu compte de l'hydrogène et des gaz hydro-carburés.

Le calcul précédent montre que l'air soufflé correspond à un volume de 2570 mètres cubes à 0° et à 760 millimètres, et à un poids de 3,315 t. par tonne de fonte produite.

Si l'on désigne par V le volume d'air représenté par le symbole $\left(\frac{1}{2}\ O^2 + 2Az^2\right)$ qui correspond à 2,5 volumes moléculaires, la quantité de chaleur nécessaire pour l'élever à 900° est de 16,5 cal. Le volume total de 2570 mètres cubes, représente 40 000 fois le volume V; et la chaleur d'échauffement totale à 900° est par suite égale à 16,5 cal. $\times$ 40 000 soit 660 000 calories.

Comme la chaleur latente des fumées est, par tonne de fonte, de 3 070 000 calories, le chauffage du vent soufflé n'en absorbe même pas le quart pour s'échauffer à 900°.

La récupération proprement dite n'est que fort incomplète et, dans les conditions actuellement en usage, on ne peut la pousser plus loin. Théoriquement, après la récupération par l'air, les fumées tiendraient encore 2 410 000 calories par tonne de fonte, et le rendement en chaleur utilisée serait de 60 p. 100 de la chaleur totale que le charbon chargé pourrait dégager.

Dans la pratique des hauts fourneaux, l'expérience montre que, par suite de pertes de chaleur inévitables qui se produisent par les tuyaux de vent chaud et par les appareils de récupération eux-mêmes, le chauffage et la compression de l'air dans les installations soignées, exigent environ 40 p. 100 de la chaleur latente des fumées dont 60 p. 100 restent encore disponibles.

Autrefois on brûlait les gaz restants sous des chaudières qui récupéraient seulement une très faible partie de l'énergie devenue libre, souvent moins de 10 p. 100. La tendance actuelle est de les utiliser directement dans des moteurs à gaz dont le rendement en puissance mécanique peut atteindre 20 p. 100 de la chaleur ainsi utilisée.

La pratique métallurgique montre d'ailleurs que les gaz produits avec du coke dans un four en marche ordinaire peuvent donner, avec un volume de 4 à 4,5 m³, un cheval-vapeur pendant une heure. A raison de 4,5 m³, un cheval-vapeur consomme en vingt-quatre heures 108 mètres cubes de gaz. Le volume du gaz encore disponible étant par jour, pour une production de 330 tonnes, de 685 740 mètres cubes, la puissance mécanique obtenue peut atteindre 6 500 chevaux-vapeur.

II. — Utilisation des fumées riches en chaleur sensible.

1° Pertes de chaleur par les fumées

La chaleur sensible emportée du four par les fumées se mesure par la chaleur d'échauffement de celles-ci entre la température ordinaire et la température du four.

Si l'on considère par exemple la combustion du charbon pur, brûlant pour anhydride carbonique dans le foyer d'un four, la formule de la combustion peut s'écrire :

$$\overset{S}{\overline{C}} + \overset{G}{\overline{O^2}} + \overset{G}{\overline{4\,Az^2}} = \overset{G}{\overline{CO^2}} + \overset{G}{\overline{4\,Az^2}} + 97{,}6 \text{ calories.}$$

Une partie seulement de ces 97,6 cal. est utilisée pour l'élaboration des matières, l'autre partie est représentée par la chaleur des fumées ($CO^2 + 4Az^2$) calculée dans le tableau suivant :

Chaleur emportée par les fumées (combustion complète du carbone).

TEMPÉRATURE du four et des fumées. a	CHALEUR emportée par $CO^2 + 4Az^2$ b	CHALEUR utilisée (97,6 — b). c	RAPPORT de la chaleur utilisée à la chaleur totale. d	RAPPORT de la chaleur perdue à la chaleur totale. e
200°	7,4	90,1	0,922	0,770
400°	15,2	82,4	0,845	0,155
600°	23,6	74,0	0,760	0,240
800°	32,4	65,2	0,670	0,330
1000°	41,8	55,8	0,570	0,430
1200°	52,0	45,6	0,467	0,533
1400°	62,0	36,5	0,365	0,635
1600°	73,1	24,5	0,252	0,748
1800°	84,1	13,5	0,138	0,862
2000°	96,2	1,45	0,0145	0,9855

Le tableau montre qu'au-dessus de 1 200° plus de la moitié de la chaleur produite est emportée par les fumées.

Dans la figure 60, les courbes ont été établies à l'aide des nombres des colonnes *d* et *e*.

Les quantités de chaleur ainsi trouvées supposent qu'il n'y a

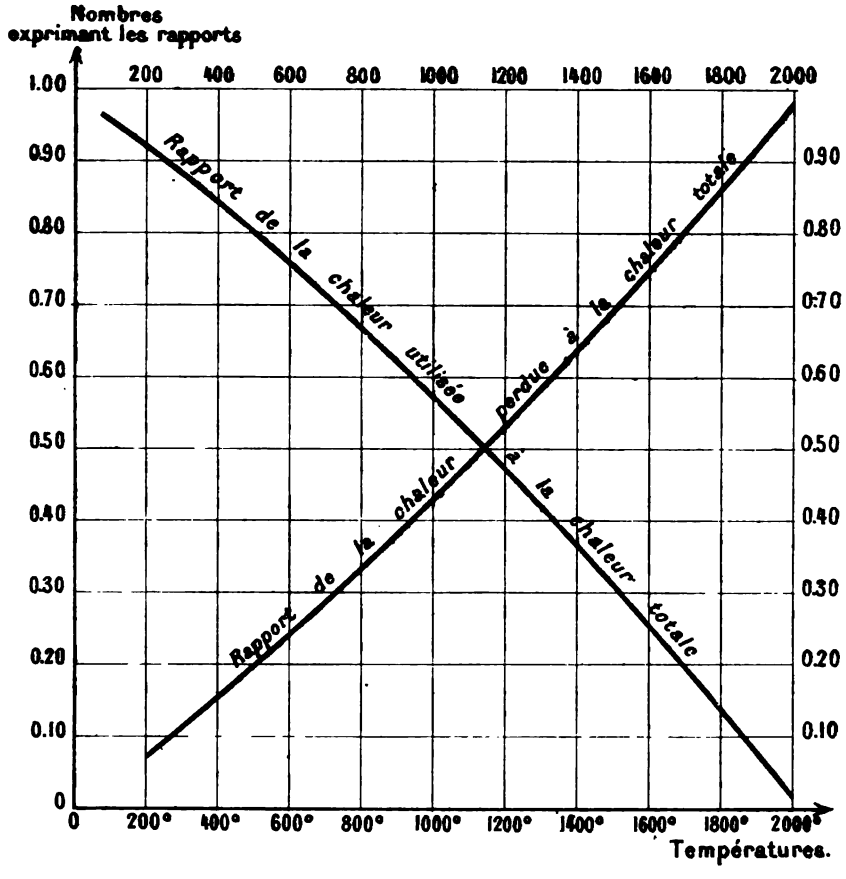

Fig. 60. — Chaleur emportée par les fumées ; combustion complète du carbone.

aucune perte par rayonnement. Celle-ci est cependant considérable, elle est même nécessaire pour que les parois du four puissent se conserver suffisamment longtemps. Il en résulte que, dans la pratique des fours, quand on veut utiliser la chaleur sensible des fumées, on la trouve de beaucoup amoindrie.

Comme exemple de chaleur emportée par les fumées, on peut

prendre un four à puddler fonctionnant à 1 400° et brûlant par jour 3 tonnes de charbon.

La perte par les fumées est d'environ 63 p. 100 de la chaleur totale dégagée. Si le pouvoir calorifique du charbon est de 8 500 calories, la chaleur totale produite en vingt-quatre heures est de 25 500 000 calories environ, sur lesquelles 16 millions sont emportées par les fumées. L'importance de ce chiffre montre quel grand intérêt réside dans la récupération de la chaleur des fumées des fours à puddler.

2° Récupération de la chaleur sensible

a) *Chauffage de fours annexes.* — Le chauffage de fours annexes par les fumées d'un four à haute température se rencontre dans quelques usines à fer, à cuivre, à argent.

Souvent les fours à puddler sont suivis d'un petit four auxiliaire, désigné sous le nom de *cassin*, qui sert au réchauffage des fontes à puddler. Il en résulte pour l'opération du puddlage une durée moins longue, puisque les fontes sont déjà chargées chaudes, par suite une production du four plus grande par vingt-quatre heures et une consommation moins grande du combustible qui représente une économie d'environ 15 p. 100.

Dans la métallurgie du cuivre et de l'argent on rencontre souvent des fours à réverbères à plusieurs soles successives ou superposées sur lesquelles s'effectuent des transformations différentes. Ce sont les fumées d'une sole qui chauffent la sole suivante.

b) *Production de la vapeur.* — Dans l'installation des usines à fer actuelles, tous les fours qui ne fonctionnent pas avec récupération proprement dite, sont suivis de chaudières chauffées par les fumées. Tel est le cas pour les fours à puddler et pour les fours à réchauffer.

Les anciennes chaudières cylindriques verticales, autrefois presque seules en usage à la suite des fours, sont maintenant remplacées par des chaudières à tubes d'eau dont la vaporisation est double. Avec de telles chaudières, la production de la vapeur est environ les 2/3 de ce qu'elle serait si la chaudière était directement chauffée par la même quantité de combustible.

C'est ainsi que dans les ateliers ordinaires de laminage, les fours

à réchauffer, suivis de chaudières, donnent une quantité de vapeur suffisante à l'élaboration des fers et des aciers chargés dans les fours de réchauffage.

c) *Récupération proprement dite.* — La récupération proprement dite consiste à utiliser dans le four même la chaleur emportée par les fumées.

On atteint ainsi un double but. En premier lieu, la chaleur réintroduite dans le four vient s'ajouter au pouvoir calorifique du combustible, et la température de combustion se trouve notablement élevée. Jusqu'à 1 400°, on peut produire la chaleur nécessaire aux transformations à l'aide de fours à réverbères munis de grilles ordinaires; il faut en plus le chauffage de l'air et du combustible pour atteindre une température de combustion de 1 700°. Enfin, la chaleur apportée par la récupération remplace une certaine quantité de chaleur qu'il aurait fallu produire en brûlant du combustible.

La récupération permet ainsi d'obtenir à la fois une température plus haute que dans le cas ordinaire et une notable économie de combustible. A celle-ci vient s'ajouter un autre avantage, provenant du fait que l'économie du combustible diminue le poids des fumées et par suite la chaleur qu'elles emportent.

On a calculé précédemment, à propos des températures de combustion, l'accroissement de température qui résulte d'un apport extérieur de chaleur. Cet accroissement Δt est représenté par la relation :

$$\Delta t = \frac{\Sigma p'c't'}{\Sigma p_1 c_1}.$$

Le numérateur représentant la somme des chaleurs apportées, et le dénominateur $\Sigma p_1 c_1$ la somme du produit du poids des fumées par la chaleur spécifique.

C'est ainsi que le chauffage à 800° de l'air, destiné à brûler du carbone pour oxyde de carbone, augmente de 550° la température de combustion. Celle-ci augmente de 345°, pour le mélange combustible ($CO + 2Az^2$) préalablement chauffé à 500° et brûlé avec de l'air à la même température.

La récupération peut donc être faite en empruntant aux fumées la quantité de chaleur nécessaire pour chauffer à la température voulue les combustibles et l'air comburant. Les dispositifs d'échange

sont de plusieurs sortes, ils seront étudiés plus tard. Actuellement il y a lieu de se rendre compte de l'influence de la récupération sur l'utilisation des combustibles.

Quand il s'agit de combustibles solides, ceux-ci ne peuvent être qu'exceptionnellement chauffés. En ce qui concerne l'air comburant nécessaire pour la combustion sur grilles, on ne le chauffe généralement pas non plus, par suite des difficultés que présente l'entretien de la grille et du foyer en présence d'air chaud. Quelquefois cependant, on envoie sous les grilles des fours de l'air légèrement chauffé par son passage sous la sole qu'il est destiné à refroidir.

Les fours à vent soufflé par des tuyères, tels que les bas foyers. les fours à manche, les hauts fourneaux, se prêtent au contraire admirablement à la récupération par le vent. Autrefois soufflé dans les bas foyers, à une température comprise entre 200° et 400°, le vent apportait déjà un notable supplément de chaleur. Dans les hauts fourneaux anciennement existant dans la région de Saint-Étienne, l'emploi du vent chauffé dans ces conditions, en 1830, permit de réduire la consommation de coke de 2 500 à 1 500 kilogrammes par tonne de fonte produite. Actuellement tous les hauts fourneaux à fonte sont soufflés à une température de 700° à 900°, et il en résulte qu'avec des minerais riches, la consommation de coke tombe au-dessous de 1 000 kilogrammes par tonne de fonte.

Dans certains fours de la métallurgie où l'on pratique la *fusion pyriteuse* des minerais de cuivre, ou fusion directe des minerais sulfurés, l'air des tuyères est souvent chauffé vers 200° à 300°.

Avec les combustibles gazeux il est facile de chauffer préalablement le gaz et l'air comburant à haute température, et de récupérer la plus grande partie de la chaleur des fumées. On a été ainsi amené à transformer les combustibles solides en combustibles gazeux par la *gazéification*, et, dans ces conditions, la récupération peut s'appliquer au gaz combustible, à l'air comburant primaire et surtout à l'air comburant secondaire. Les effets de la récupération sont un peu différents suivant que la gazéification est faite par l'air, par l'air et la vapeur d'eau, ou par l'air, la vapeur d'eau, et des fumées du four.

Il suffit d'étudier quelques-uns de ces cas pour se rendre compte de l'importance de la récupération dans les opérations métallurgiques.

III. — Influence de la récupération proprement dite.

A. — Chauffage direct, sans récupération

Le chauffage direct, sans récupération, s'applique à un grand nombre de fours où la température est comprise entre 500° et 1 000°. La simplicité des installations, et leur entretien facile viennent compenser en quelque sorte la consommation élevée du combustible.

Jusque vers 600° l'utilisation de la chaleur est assez satisfaisante. Le rapport de la quantité de chaleur utilisée à la chaleur totale produite est supérieur à 0,76; moins d'un quart de la chaleur totale est perdue.

A 1 000°, le coefficient d'utilisation de la chaleur tombe à 0,57, et il décroît rapidement à mesure que la température augmente. A 1 400° il n'est plus que de 0,36, et il s'abaisse à 0,25 pour 1 600°.

Dans ces conditions, fonctionnent vers 1 000°, avec le rendement indiqué, les fours à cuivre, les fours Boétius, Bicheroux. Les fours à puddler, les fours de verrerie et de céramique où la température se tient à 1 400° et 1 500°, donnent un rendement en chaleur utilisée qui ne dépasse guère 0,30 à 0,35.

B. — Chauffage par le gaz a l'air

a) *Récupération par l'air secondaire.* — Si l'on suppose que le combustible gazéifié soit du carbone pur, avec la gazéification par l'air, la composition du gaz combustible obtenu est donnée par la formule :

$$\frac{S}{C} + \underbrace{\left(\frac{1}{2}\,\frac{G}{O^2} + \frac{G}{2\,Az^2}\right)}_{\text{Air primaire.}} = \underbrace{\frac{G}{CO} + \frac{G}{2\,Az^2}}_{\text{Gaz combustible.}} + 28{,}8 \text{ calories.}$$

En brûlant dans l'air, ce gaz donne de l'azote et de l'anhydride carbonique :

$$\frac{G}{CO} + \frac{G}{2Az^2} + \underbrace{\left(\frac{1}{2}\,\frac{G}{O^2} + \frac{G}{2\,Az^2}\right)}_{\text{Air secondaire.}} = \underbrace{\frac{G}{CO^2} + \frac{G}{4\,Az^2}}_{\text{Fumées.}} + 68{,}8 \text{ calories.}$$

La récupération par l'air secondaire enlève aux fumées, à la température t, une certaine quantité de chaleur qui porte cet air à la même température. La chaleur récupérée est ainsi la chaleur d'échauffement de l'air secondaire à la température t. On la calcule facile-

ment, et, en la comparant avec la chaleur totale des fumées, on se rend compte du gain obtenu par la récupération.

Deux cas sont à considérer. Le gaz à brûler peut avoir été complètement refroidi ; il peut aussi conserver toute la chaleur produite par la transformation du charbon en oxyde de carbone. Dans le premier cas, en dehors de la chaleur de l'air secondaire, seule la chaleur de combustion intervient ; elle est de 68,8 cal. par molécule d'oxyde de carbone. Dans le second cas, la chaleur sensible des gaz s'ajoute à la chaleur de combustion et le total ainsi obtenu est de 97,6 cal.

Malgré la récupération par l'air secondaire, les fumées tiennent encore une notable quantité de chaleur qui est perdue. Si l'on désigne par C_p cette quantité de chaleur par molécule d'oxyde de carbone, la perte de chaleur rapportée à 100 calories tenues par le gaz ou dégagées par sa combustion est de $\frac{C_p \times 100}{68,8}$ dans le premier cas, de $\frac{C_p \times 100}{97,6}$ dans le second.

La chaleur utilisée est le complément à 100 des pertes ainsi calculées, et le tableau suivant montre les coefficients d'utilisation obtenus avec ou sans récupération par l'air secondaire. La colonne *a* donne les températures du four ; les chiffres des colonnes *b*, *c*, *d* montrent la proportion de la chaleur utilisée pour cent de la chaleur disponible. La colonne *b* correspond au gaz froid brûlant sans aucune récupération ; la colonne *c* au gaz froid brûlant avec récupération par l'air secondaire, la colonne *d* au gaz à sa température de formation brûlant dans les mêmes conditions.

Utilisation de la chaleur de combustion du gaz ($CO + 2Az^2$).

TEMPÉRATURE du four et des fumées. a	GAZ FROID sans récupération. b	GAZ FROID avec récupération. c	GAZ CHAUD avec récupération. d
200°	89,1	94,2	95,9
400°	77,7	88,1	91,6
600°	65,8	81,3	86,8
800°	52,7	74,0	81,7
1000°	39,2	66,3	76,2
1200°	24,5	57,5	69,5
1400°	10,0	48,8	63,8
1600°	»	39,1	57,1
1800°	»	29,5	51,3
2000°	»	18,8	42,8

Ce tableau montre qu'il n'y a pas ungrand intérêt à récupérer la chaleur des fumées, lorsque la température du four ne dépasse pas 600° à 700°. Aux températures élevées, au contraire, tandis que le rendement en chaleur utilisée diminue rapidement, lorsqu'il n'y a aucune

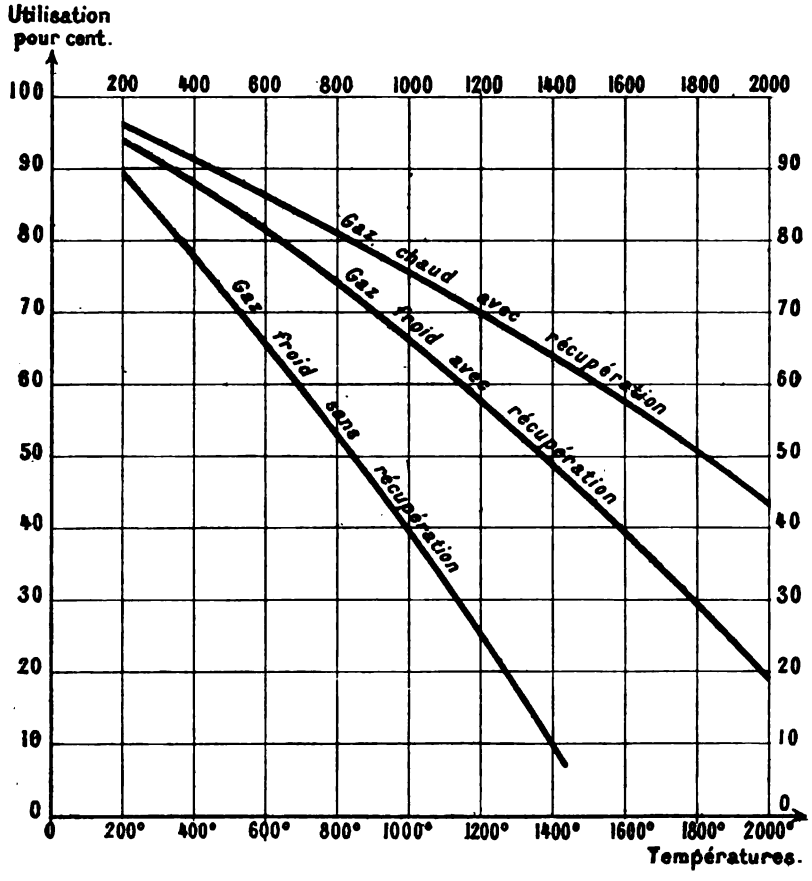

Fig. 61. — Courbes d'utilisation de la chaleur de combustion du gaz ($CO + 2Az^2$).

récupération, la chaleur récupérée maintient le rendement au-dessus de 50 p. 100 jusqu'à la température de 1 800°.

Les courbes de la figure 61 résument les nombres donnés dans le tableau précédent.

Un certain nombre de fours utilisent la récupération par l'air secondaire; la combustion des gaz a lieu immédiatement à leur sortie des appareils de gazéification ou gazogènes. Tel est le cas dans les

fours à cornues pour la fabrication du gaz d'éclairage, où le coke gazéifié devrait donner à la température de 1 000°, un rendement utile théorique de 76 p. 100. De même, certains fours de verrerie à bassin, à la température de 1 500°, ont encore un rendement utile voisin de 60 p. 100.

b) *Récupération par le gaz et par l'air secondaire.* — Le chauffage de l'air secondaire par les fumées laisse encore dans celles-ci une grande quantité de chaleur.

Voici d'ailleurs les quantités de chaleur restant dans les fumées après récupération par l'air secondaire :

Températures en degrés.	Chaleur récupérée par l'air secondaire.	Chaleur restant dans les fumées.
200	3,5 calories.	4,0 calories.
400	7,0 —	8,2 —
600	10,75 —	12,85 —
800	14,50 —	17,90 —
1000	18,50 —	23,30 —
1200	22,65 —	29,85 —
1400	26,75 —	35,25 —
1600	31,25 —	41,85 —
1800	35,50 —	48,60 —
2000	40,25 —	55,95 —

La récupération par l'air secondaire laisse ainsi disponible plus de la moitié de la chaleur des fumées. Cette chaleur peut être alors utilisée au chauffage du gaz combustible, et l'on a ainsi une récupération double, par le gaz et par l'air secondaire.

Théoriquement, le gaz ($CO + 2Az^2$) s'échappe du gazogène à la température de combustion du carbone brûlant par l'air pour oxyde de carbone, soit à 1 265°. La production inévitable d'un peu d'anhydride carbonique ne peut qu'élever la température du gaz. Quand celui-ci est produit au voisinage immédiat du four qu'il chauffe, il ne subit pas de refroidissement et il ne peut être utilisé pour la récupération par suite de sa température déjà élevée.

Il n'en est pas de même si le combustible solide gazéifié, au lieu d'être du coke, est formé par une houille contenant beaucoup d'hydrocarbures volatils. La mise en liberté de ces derniers gaz et leur échauffement exigent une importante quantité de chaleur qui abaisse d'autant la température de combustion dans le gazogène. Il est pos-

sible que celle-ci s'abaisse à 800°, dans certains cas même elle atteint seulement 600°. Dans ces conditions on peut récupérer par le gaz une partie de la chaleur des fumées, s'il s'agit d'obtenir dans le four une température de 1600° par exemple. La chaleur ainsi récupérée est représentée par la chaleur d'échauffement du gaz de 600° à 1 600°.

Si l'on applique ce chiffre de 600° au gaz ($CO + 2Az^2$), la chaleur récupérée est de 24,6 cal., et l'utilisation de la chaleur est poussée jusqu'à 78 p. 100.

Le cas de la récupération par l'air secondaire et le gaz ne se rencontre que dans les fours qui exigent une très haute température, tels que les fours Martin-Siemens à plus de 1600°, utilisés dans la métallurgie et dans la verrerie.

c) *Récupération par l'air primaire et par l'air secondaire.* — Le gaz ($CO + 2Az^2$) obtenu par la combustion du carbone avec 2,5 molécules d'air $\left(\frac{1}{2} O^2 + 2Az^2\right)$ contient exactement la même quantité d'air primaire que la quantité d'air secondaire nécessaire pour la combustion.

La récupération double par l'air primaire et par l'air secondaire correspond donc à la chaleur d'échauffement de 5 molécules d'air. On obtient alors les chiffres suivants pour les températures de 1000° et de 1600° :

	1000°	1600°
Chaleur totale des fumées	41,8 cal.	73,1 cal.
Chaleur d'échauffement de 5 molécules d'air.	37,0 —	62,5 —
Chaleur restant dans les fumées après la récupération	4,8 cal.	10,6 cal.

Les chaleurs restant dans les fumées après la récupération représentent à 1000°, une perte de 5 p. 100 de la chaleur totale produite, et à 1600° une perte de 11 p. 100. Le rendement en chaleur utilisée est ainsi de 95 p. 100 à 1000°, de 89 p. 100 à 1600°.

Ce procédé de double récupération n'a jamais été complètement réalisé dans l'industrie ; on en trouve seulement quelques applications partielles dans certains fours à cornues.

C. — Chauffage par le gaz mixte a l'air et a l'eau

La formation du gaz à l'air avec du coke donne théoriquement un gaz dont la composition en volume est :

Oxyde de carbone	33 p. 100
Azote	67 —

et la chaleur dégagée est suffisante (28,8 cal. par molécule d'oxyde de carbone) pour élever la température à 1265°.

Si l'on introduit pour la gazéification une certaine quantité de vapeur d'eau en même temps que l'air, il y a décomposition de la vapeur, et l'on obtient de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène :

$$\overset{S}{\overline{C}} + \overset{G}{\overline{H^2O}} = \overset{G}{\overline{CO}} + \overset{G}{\overline{H^2}} + 28{,}8 \text{ cal.} - 58{,}2 \text{ cal.} = CO + H^2 - 29{,}4$$

Le gaz final est donc composé d'oxyde de carbone, d'hydrogène et d'azote ; et, pour que la gazéification continue, ces gaz doivent être au moins à la température de 600°. Pour réaliser cette condition, on trouve qu'il est nécessaire que 30 p. 100 du coke seulement soit gazéifié par l'eau, 70 p. 100 étant gazéifié par l'air.

La composition théorique d'un pareil gaz est en volume.

Oxyde de carbone	37,0
Hydrogène	11,2
Azote	52,0
	100,0

En réalité, à la température de 600°, il y a toujours formation d'une certaine quantité d'anhydride carbonique qui réduit la quantité d'oxyde de carbone et augmente celle d'hydrogène, et la composition moyenne du gaz mixte est, en volumes :

Oxyde de carbone	26,0
Hydrogène	14,2
Anhydride carbonique	7,0
Azote	52,8
	100,0

La récupération de la chaleur perdue par les fumées, quand on brûle ce gaz, peut s'effectuer comme dans le cas du gaz à l'air, par l'air secondaire, par l'air primaire, et par les gaz mixtes.

La composition du gaz théorique est exprimée par la formule :

$$(CO + 0{,}30\ H^2 + 1{,}4\ Az^2)$$

qui comprend 2,7 molécules de gaz. Son pouvoir calorifique moléculaire est de 32 calories. Le pouvoir calorifique représenté par la formule est 86,3 cal. Pour avoir la température de combustion, il faut y ajouter 11,6 cal. représentant la chaleur d'échauffement du gaz à 600° et finalement l'on obtient :

Chaleur disponible.	97,9 cal.
Température de combustion	1900°

a) *Récupération par l'air secondaire.* — La combustion du gaz s'effectue suivant la formule :

$$\underbrace{(CO + 0{,}30\ H^2 + 1{,}4\ Az^2)}_{\text{Gaz combustible.}} + \underbrace{1{,}3\left(\frac{1}{2}\ O^2 + 2\ Az^2\right)}_{\text{Air secondaire.}} = \underbrace{CO^2 + 0{,}30\ H^2O + 4\ Az^2}_{\text{Fumées.}}.$$

Les quantités de chaleur emportées par les fumées, et les chaleurs d'échauffement de l'air secondaire sont données dans le tableau suivant et permettent de calculer le rendement en chaleur :

Températures.	1000°	1600°	1800°	2000°
Chaleur des fumées.	45,1 cal.	79,3 cal.	91,3 cal.	104,4 cal.
Chaleur d'échauffement de l'air par récupération	24,1 —	40,6 —	46,2 —	52,3 —
Chaleur restant dans les fumées.	21,0 —	38,7 —	45,1 —	52,1 —
Perte relative de chaleur dans les fumées p. 100 de chaleur disponible.	21,5	39,3	45,6	52,6
Chaleur relative utilisée p. 100 de chaleur disponible	78,5	60,7	54,4	47,4

Certains fours à cornues, à laiton, des types Siemens, Lencauchez, etc., fonctionnent à 1000° avec récupération par l'air secondaire, Théoriquement le rendement en chaleur utilisée serait de 78 p. 100 de la chaleur totale produite. De même certains fours de verrerie à bassin qui fonctionnent à 1600° dans les mêmes conditions, devraient avoir un rendement utile de 61 p. 100.

b) *Récupération par l'air secondaire et le gaz.* — Le gaz arrive déjà avec une température de 600°; pour le chauffer à 1000° il suffit de lui fournir 8,37 cal., et 22,14 cal. pour le porter à 1600°.

Ces calories lui sont fournies par les fumées et viennent s'ajouter à celles apportées par l'air secondaire. La quantité totale de chaleur récupérée est ainsi de 22,5 cal. à 1000° et de 62,7 cal. à 1600°.

Le rendement en chaleur utilisée est alors pour 100 de la chaleur disponible :

à 1000°, de 87,0 p. 100;
à 1600°, de 83,0 —

La récupération par le gaz et par l'air secondaire existe dans la plupart des fours Siemens.

c) *Récupération par l'air primaire et l'air secondaire.* — Un calcul analogue au précédent montrerait le rendement en chaleur utilisée ; mais cette double récupération n'a été que partiellement réalisée dans certains fours Siemens d'un nouveau système.

D. — Chauffage par les gaz mixtes a l'air, a l'eau et aux fumées . . .

Ce chauffage a été obtenu dans certains fours en ramenant sous le gazogène une partie des fumées par un éjecteur à vapeur d'eau, et en donnant l'appoint de chaleur nécessaire au gazogène en y faisant aussi arriver une certaine quantité d'air.

Les gaz entrent dans le four de combustion à la température qu'ils ont au sortir du gazogène, et la formation d'une notable quantité d'anhydrique carbonique permet, dans ce cas, de réchauffer les gaz à haute température.

La récupération est faite simplement par l'air secondaire, et le rendement théorique en chaleur utilisée peut atteindre 85 p. 100 de la chaleur totale disponible.

Les fours Biedermann et Harvey sont basés sur ce principe, et, à condition que la sole du four ne soit pas trop grande, ils donnent lieu à des températures très élevées, susceptibles de fondre facilement le fer doux, à la température de 1600°.

E. — Chauffage par un gaz de houille

Dans les cas précédents, on a supposé que le combustible solide était du coke formé de carbone pur. Quand il s'agit de houilles, outre l'oxyde de carbone, l'azote, les gaz contiennent de l'hydrogène, des

hydrocarbures liquides gazeux, des vapeurs d'hydrocarbures liquides à la température ordinaire, et une notable quantité d'anhydride carbonique. La pratique montre que souvent 1/5 du carbone gazéifié est à cet état.

Pour calculer les différentes récupérations possibles et les rendements qui en résultent en chaleur utilisée, il est nécessaire de connaître ou de calculer :

1° La composition chimique et la température du gaz combustible au moment où il entre dans le four ;

2° La quantité d'air primaire et d'eau qui interviennent dans la gazéification ;

3° La quantité d'air secondaire;

4° Le pouvoir calorifique du gaz ;

5° La composition des fumées et leur chaleur d'échauffement aux diverses températures.

Ces données sont suffisantes pour qu'on puisse se faire une idée théorique de l'utilisation de la chaleur des gaz de gazogènes.

IV. — Causes de pertes dans les fours à récupération.

Les résultats pratiques sont loin d'atteindre les chiffres précédemment obtenus, et il y a en effet de nombreuses causes de pertes, pour ainsi dire inévitables.

Les fours à récupération comprennent trois parties essentielles qui sont : l'appareil où s'effectue la transformation du combustible solide en combustible gazeux, ou gazogène ; les appareils de récupération ; le four où s'effectue la combustion.

Dans la transformation du combustible solide en gaz, *une partie du carbone passe toujours à l'état d'anhydride carbonique.* Si les gaz s'en vont immédiatement dans un four accolé au gazogène, la production de cet élément ne semble présenter qu'un inconvénient faible, car la chaleur qu'elle dégage est presque entièrement utilisée à augmenter la température des gaz. Si ceux-ci sont refroidis à leur sortie du gazogène, la présence de l'anhydride carbonique occasionne des pertes importantes. D'abord, la chaleur totale sensible ou latente des gaz est diminuée, ensuite cet élément joue dans le four un rôle

analogue à celui de l'azote, et il emporte dans les fumées une quantité de chaleur tout à fait inutile.

Une autre cause de perte de chaleur est due au *rayonnement du gazogène* qui dépend de la température intérieure et du mode de construction. La production de l'anhydride carbonique contribue à cette perte, par suite de l'augmentation de la température du gazogène. Souvent la chaleur rayonnée par le gazogène atteint 8 à 10 p. 100 de la chaleur produite.

Il en est de même pour les appareils de récupération. Leur rayonnement est d'autant plus important qu'ils présentent à l'extérieur une plus grande surface. A ce point de vue il y a intérêt à enterrer les récupérateurs de manière à diminuer la surface rayonnante, mais, des difficultés d'un autre ordre, font que souvent on préfère exposer à l'air les appareils récupérateurs. C'est là une autre cause de refroidissement qui correspond à une nouvelle perte de chaleur.

La récupération elle-même, c'est-à-dire le fait de faire passer de la chaleur d'un corps chaud sur un corps froid, ne s'effectue avec une vitesse suffisante, que si les corps sont à des températures suffisamment différentes, et souvent l'écart entre la température des fumées et celle de l'air récupérateur atteint 200° à 300°. La chute de température correspond encore à une perte, qu'on peut appeler *le déchet à la récupération* et qui empêche celle-ci d'être complète. La chaleur, effectivement récupérée à une température plus basse que celle du four, est représentée par un nombre de calories notablement moins grand que celui calculé au point de vue théorique.

Enfin il y a lieu de tenir compte de *la chaleur qu'emportent les fumées à la cheminée* après la récupération. Il est en effet nécessaire que ces fumées possèdent une température d'au moins 200° quand elles arrivent au pied de la cheminée ; le tirage qui appelle l'air et les gaz dans le four ne peut être suffisant que si cette condition est réalisée.

Malgré ces multiples causes de perte, la récupération constitue le meilleur économiseur de combustibles dans les usines métallurgiques. Si elle ne convient pas pour les fours à basse température, elle est, au contraire, presque toujours employée, quand il s'agit d'obtenir des températures dépassant 1000°. Il peut arriver parfois qu'on

ne l'applique pas à certains fours, par suite de difficultés spéciales, ou parce qu'on utilise les chaleurs des fumées au chauffage de chaudières pour la production de la vapeur ; mais pour atteindre les températures élevées de plus de 1600°, qu'exigent certaines opérations métallurgiques, la récupération de la chaleur des fumées des fours à réverbère devient tout à fait indispensable.

CHAPITRE XV

MÉTAUX ET ALLIAGES. PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES ET PROCÉDÉS D'ÉTUDE DES MÉTAUX ET DES ALLIAGES.

I. — Introduction à l'étude des transformations des métaux et des alliages.

IMPORTANCE DES ALLIAGES

Les métaux utilisés dans l'industrie étaient encore, il y a quelque cent ans, en fort petit nombre. En dehors des métaux précieux, or, argent, mercure, en usage depuis la plus haute antiquité, il semble que, jusque vers la fin du XVIIIe siècle, on ait seulement connu le fer, le plomb, l'étain et le cuivre. Les métaux tels que l'antimoine, l'arsenic, le zinc étaient bien employés dans les laboratoires et dans certaines industries, mais leur existence à l'état métallique était probablement ignorée.

C'est seulement dans la seconde moitié du XIXe siècle, qu'à côté de ces métaux dits *usuels*, sont intervenus dans la pratique courante de la métallurgie un grand nombre de corps autrefois réputés rares et sans usage. Le zinc, l'antimoine, le nickel, le manganèse, le chrome, l'aluminium, etc., ont été successivement isolés et utilisés, et donnent lieu maintenant aux applications industrielles les plus diverses.

L'importance pratique qu'ont pris ces métaux ne résulte pas, pour la plupart d'entre eux, des propriétés physiques ou mécaniques spéciales qu'on leur a reconnues. A l'état de pureté chimique, ils sont généralement sans utilisation directe ; ils interviennent surtout par les modifications qu'ils apportent dans les métaux communs, quand on les allie à ceux-ci en plus ou moins forte proportion.

Les anciens connaissaient déjà quelques alliages ; le *bronze*, qui a donné son nom à une période des temps préhistoriques était d'un

usage courant dès la plus haute antiquité. Les Grecs et les Romains employaient aussi, sous le nom d'*airain*, un alliage complexe et assez variable.

Au XVIIIe siècle seulement et au commencement du XIXe, Réaumur, Berthollet, Gellert, Duhamel et plus tard Muschenbrock, firent des recherches méthodiques et scientifiques sur la nature de certains alliages. Déjà Réaumur et Berthollet avaient reconnu que l'acier était un alliage de fer et de carbone, mais, en fait, l'étude des divers alliages de fer est de date toute récente. Elle a cependant permis de multiplier immédiatement les applications industrielles des aciers, et la fabrication des *aciers spéciaux*, alliages divers du fer avec le manganèse, le chrome, le silicium, le nickel, le tungstène, etc., constitue maintenant un des chapitres importants de la métallurgie du fer.

Qu'il s'agisse de lingots destinés à la fabrication des canons ou des blindages, de matériel de chemin de fer ou simplement de pièces pour la construction ordinaire, les conditions imposées aux usines métallurgiques ne peuvent être satisfaites que par des alliages convenablement étudiés. Pour définir l'état de ceux-ci, les analyses chimiques, ne donnant que la proportion centésimale des éléments, sont devenues insuffisantes. A côté des laboratoires de chimie, s'installent maintenant des laboratoires d'essais, où sont étudiées toutes les propriétés susceptibles de caractériser les alliages livrés à l'industrie.

L'examen microscopique des métaux polis, les recherches pyrométriques s'effectuent couramment dans un certain nombre d'usines et montrent dans bien des cas la structure intime de l'alliage. D'autres fois on détermine les propriétés électriques et magnétiques, la dilatation, toutes propriétés susceptibles de fournir des renseignements sur l'état chimique des éléments, et sur les diverses transformations que peuvent provoquer les variations de température au cours du traitement métallurgique.

On est ainsi amené maintenant, en métallurgie, à étendre beaucoup l'étude scientifique et en quelque sorte théorique des métaux, et, à côté des caractères individuels de chacun d'eux, on détermine les propriétés de ces nombreux alliages dont l'importance industrielle s'est récemment si grandement accrue. Pour se guider dans cet examen fort complexe, il est indispensable de connaître certaines

propriétés, communes à la plupart des alliages, qui expliquent les anomalies apparentes auxquelles s'est si souvent heurtée la pratique industrielle, et qui, pour plusieurs métaux, ont retardé le développement de leurs applications.

ALLIAGES EN ÉQUILIBRE ET ALLIAGES HORS D'ÉQUILIBRE

L'état d'un alliage est défini par un ensemble de propriétés susceptibles d'une expression numérique.

Si l'on fait varier la température et la pression d'une manière continue, les propriétés de l'alliage varient généralement elles-mêmes de la même manière. Dans certains cas, cependant, pour une température et une pression déterminées, une variation infiniment petite de ces facteurs produit une variation finie d'une ou de toutes les propriétés. On dit alors que l'alliage subit une *transformation*.

Cette transformation correspond soit à un changement d'état physique, tel que la fusion ou la solidification, soit à un changement modifiant l'état chimique des métaux constituants, soit encore à une modification allotropique.

Dans la pratique métallurgique, on considère toujours les alliages à la pression ordinaire, la *température* est alors le seul facteur externe susceptible de produire une transformation.

Un alliage est à l'*état d'équilibre stable* quand, dans les conditions où il se trouve, il n'a aucune tendance à se transformer spontanément. Si, sans changer les conditions, on apporte une modification à l'état de l'alliage, celui-ci tend au contraire à revenir spontanément à son état primitif, et il y revient effectivement, dès que l'action produisant la modification cesse de se manifester.

Un *alliage hors d'équilibre* subsiste à cet état sous l'influence de causes qui s'opposent à son retour à l'état d'équilibre. Il se transforme sous l'influence d'actions susceptibles de détruire ces résistances qui le maintiennent hors d'équilibre.

On définit quelquefois, aussi bien en chimie qu'en métallurgie, l'état d'un système hors d'équilibre, en disant que le système est à l'état d'*équilibre instable*. C'est là une expression tout à fait inexacte, car l'absence d'équilibre est incompatible avec tout équilibre quel qu'il soit, et en particulier avec l'équilibre instable.

Un état d'équilibre instable peut exister à un moment donné dans les transformations d'un système en équilibre stable. On verra plus tard que tel est le cas, par exemple, pour tous les points eutectiques et pour certains points de transformation des alliages. Qu'une variation infiniment petite affecte un des facteurs de l'équilibre, et le système subit une transformation qui le fait passer à l'état d'équilibre stable.

Les transformations d'un système en équilibre sont produites et limitées par les seules tendances actives qui sollicitent le système. Dans un système hors d'équilibre, interviennent des résistances passives qui paralysent les tendances actives, et maintiennent le système à un état autre que celui qui s'établirait naturellement sans leur intervention.

Ces résistances passives s'observent facilement dans les systèmes mécaniques. C'est ainsi que le frottement s'oppose au glissement de deux surfaces l'une sur l'autre, et que le fil auquel un corps est suspendu empêche celui-ci d'obéir à l'action de la gravité. Dans les systèmes chimiques, entre autres dans les alliages, interviennent des résistances d'ordre chimique, et aussi d'autres propriétés, telles que la cohésion, qui empêchent parfois les deux parties d'un solide de se séparer et de prendre des mouvements différents. L'équilibre obtenu par l'intervention de ces résistances passives est évidemment tout autre que celui qui résulte de la neutralisation mutuelle des tendances actives du système.

Dans l'étude des alliages, il paraît donc indispensable d'examiner séparément les alliages en équilibre et les alliages à l'état hors d'équilibre.

TRANSFORMATIONS RÉVERSIBLES ET TRANSFORMATIONS IRRÉVERSIBLES

Les transformations qui affectent les alliages en équilibre au refroidissement peuvent ou non se reproduire en sens inverse à l'échauffement. On dit qu'une transformation est *réversible* quand, à l'échauffement, une transformation, exactement inverse de celle qui a lieu au refroidissement, se produit dans les mêmes conditions et à la même température.

En réalité, l'expérience montre que la *température critique* à laquelle s'effectue une transformation, même considérée comme réver-

sible, n'est pas exactement la même suivant qu'on la détermine à l'échauffement ou au refroidissement. Par suite d'un retard auquel on peut donner le nom d'*hystérésis*, le point critique se manifeste au chauffage, à une température légèrement supérieure à celle obtenue au refroidissement.

On conçoit d'ailleurs qu'il en soit ainsi, pour les transformations réversibles, chaque fois que celles-ci ne sont pas instantanées. Au refroidissement, par exemple, la transformation commence dès que

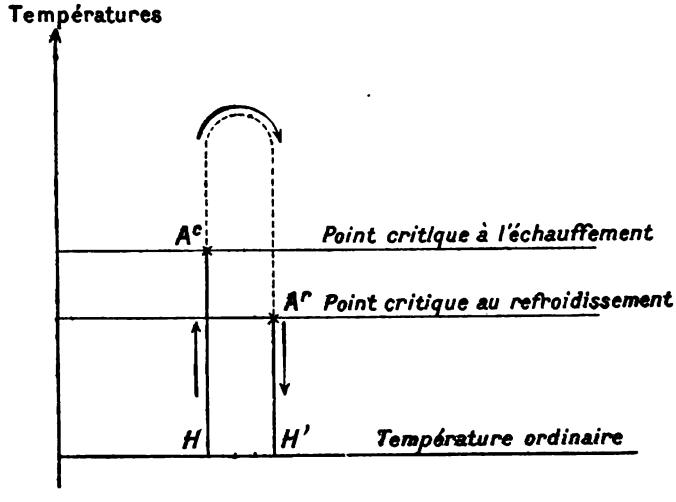

Fig. 62. — Transformation d'un alliage au point critique.

la température critique est atteinte. Le refroidissement se ralentit très peu d'abord, beaucoup plus ensuite ; il passe par un minimum à une température assez notablement inférieure à la température vraie de transformation, et la température critique observée est ainsi elle-même inférieure à la température critique vraie. La différence constatée entre les températures critiques au chauffage et au refroidissement peut donc, dans certains cas, n'être qu'apparente ; les températures lues sont en avance sur la transformation pendant le chauffage et en retard pendant le refroidissement.

Quoi qu'il en soit, si l'on désigne par A^c la température à laquelle s'effectue la transformation au chauffage, et par A^r celle correspondant au refroidissement, on peut dire que l'alliage est au-dessous du point critique considéré, tant que sa température reste inférieure

à A^c ; il est au contraire au-dessus, tant que sa température ne descend pas au-dessous de A^r.

C'est ce qu'on peut représenter par le diagramme de la figure 62, qui montre en lignes pleines les températures pour lesquelles un alliage est au-dessous du point critique, et en lignes pointillées celles pour lesquelles il est au-dessus. Dans l'intervalle des températures A^c et A^r le métal est au-dessous ou au-dessus du point critique suivant qu'il arrive à ces températures par échauffement ou par refroidissement.

Dans les aciers au carbone par exemple, la *température critique*, correspondant à ce qu'on appelle le *point de récalescence*, varie légèrement avec la teneur en carbone, et, bien que ces alliages soient considérés comme réversibles, les températures de récalescence observées au chauffage ou au refroidissement diffèrent notablement. D'après les résultats obtenus par les divers observateurs, il semble qu'on puisse adopter les températures indiquées ci-après :

NATURE DE L'ALLIAGE	TEMPÉRATURE DE RÉCALESCENCE	
	au chauffage. A^c	au refroidissement. A^r
Fer doux	690°	658°
Acier à 0,34 p. 100 de carbone	705°	661°
Acier à 0,90 p. 100 —	705°	675°
Acier à 1,50 p. 100 —	710°	694°

Dans ces alliages considérés comme réversibles, la différence entre les températures de récalescence au chauffage et au refroidissement atteint parfois près de 50°.

On conçoit d'ailleurs que, dans certains alliages, cette différence puisse s'accentuer, et qu'à une transformation qui se produit pendant le chauffage, ne corresponde pas une transformation inverse pendant le refroidissement. A une température déterminée, et cela dans un grand intervalle de température, l'alliage peut présenter plusieurs états d'équilibre stable qui sont atteints lorsque les températures varient suivant des cycles différents.

Les alliages montrant de telles particularités sont dits *alliages irré-*

versibles ; tel est le cas de toute la série des alliages de fer et de nickel dont la teneur en nickel est inférieure à 25 p. 100, et qui accusent des températures de transformation magnétique fort différentes, suivant qu'elles sont atteintes par chauffage ou par refroidissement. La figure 63 montre les points de transformation magnétique en fonction de la teneur en nickel. A la teneur de 4 p. 100, il y a déjà une différence de 100° entre la température à laquelle disparaît

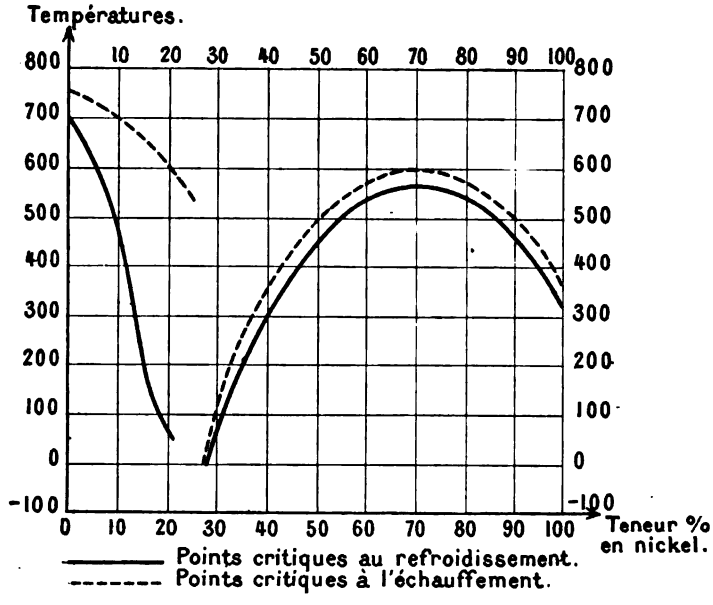

Fig. 63. — Courbes des points critiques des alliages fer-nickel.

le magnétisme pendant le chauffage, et la température à laquelle il apparaît au refroidissement. La différence s'accentue à mesure que la teneur en nickel augmente ; elle est voisine de 200° avec 8 p. 100 de nickel ; elle atteint 400° vers la teneur de 15 p. 100 et est supérieure à 500° à la teneur de 25 p. 100.

Le phénomène de l'irréversibilité des alliages de fer et de nickel a été analysé d'une manière particulièrement nette par l'étude des variations de volume à l'échauffement et au refroidissement (expériences de Guillaume).

Une barre d'alliage à 15 p. 100 de nickel, chauffée au rouge naissant et lentement refroidie, présente successivement :

1° Jusqu'à la température de 130°, une *contraction au refroidissement* sensiblement proportionnelle à l'abaissement de température ;

2° Au-dessous de la température de 130° une *dilatation au refroidissement* sensiblement proportionnelle à l'abaissement de température ; le coefficient de dilatation a été trouvé égal à $10,47 \times 10^{-6}$.

La courbe des variations de longueur en fonction de la température est ainsi, au refroidissement, représentée par une courbe telle que ABC (fig. 64).

Si, pendant la dilatation au refroidissement, à la température du

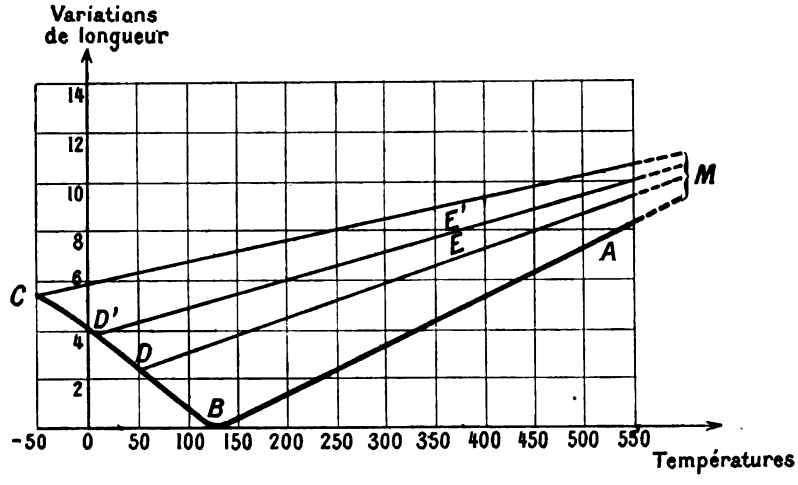

Fig. 64. — Courbes des variations de longueur d'un alliage fer-nickel, à 15 p. 100 de nickel.

point D, par exemple, on arrête le refroidissement et qu'on réchauffe la barre, celle-ci se dilate, et la variation de son volume est représentée par la ligne sensiblement droite DE, moins inclinée que la ligne AB, et qui rencontre celle-ci en un point M, à peu près fixe pour l'alliage considéré, quelle que soit la position du point D.

Si le chauffage est poussé jusqu'au delà de la température correspondant au point M, les variations de longueur qui, à l'échauffement, étaient représentées par la ligne DE, sont représentées au refroidissement par la ligne MABD et le cycle des états successifs de la barre est alors DEMABD.

Si le chauffage n'atteint pas la température du point M, la barre, en se refroidissant, passe par les états définis par la ligne ED, comme au chauffage.

En réalité, dans ce dernier cas, quand le point de départ D du réchauffage est à température suffisamment basse, avec l'alliage à 24 p. 100, la courbe de refroidissement traverse la ligne BC (fig. 65) et la contraction continue jusqu'en un point D′ à partir duquel il y a dilatation brusque pour rejoindre la ligne BC en D″. C'est là un phénomène qu'on peut en quelque sorte comparer à la surfusion.

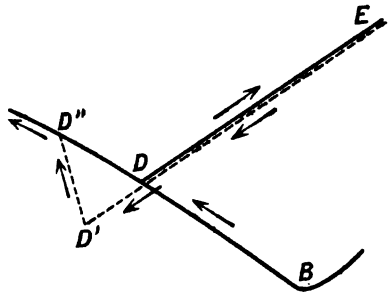

Fig. 65. — Chauffage et refroidissement d'un alliage fer-nickel à 13 p. 100 de nickel.

Pour ces alliages irréversibles, les propriétés du métal à une température déterminée peuvent varier suivant le traitement calorifique antérieurement imposé. Les états d'équilibre auxquels correspondent ces propriétés peuvent être ainsi différents à la même température.

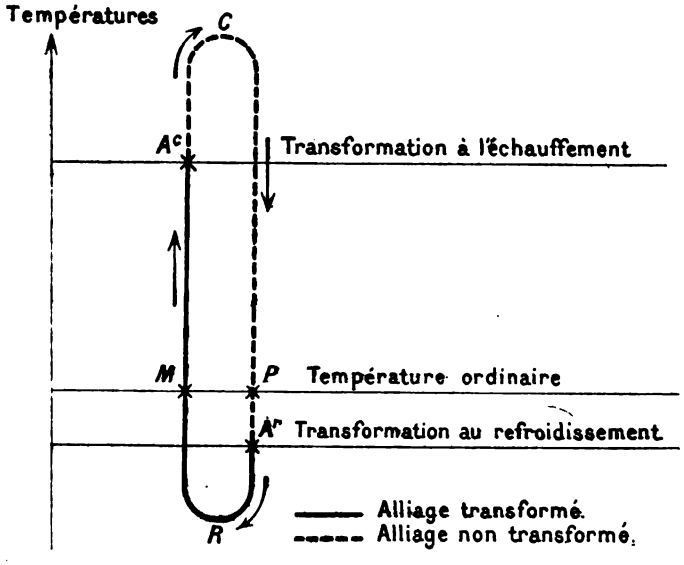

Fig. 66. — Transformation de l'alliage fer-nickel à 24 p. 100 de nickel.

Un exemple est fourni par l'alliage *fer-nickel* à 24 p. 100 de nickel. Son point de transformation, voisin de la température de zéro au refroidissement, est d'environ 500° au chauffage. Après refroidisse-

ment, cet alliage n'est pas transformé et conserve l'état stable à haute température.

Tous les réchauffages successifs, à partir de la température ordinaire sont de même sans action sur la transformation. Celle-ci ne se produit, que si le métal est refroidi au-dessous de zéro, et l'alliage subsiste à ce nouvel état stable tant qu'il n'est pas porté au-dessus de la température de 500°.

A la température ordinaire, il y a ainsi deux états d'équilibre stable figurés par les points M et P (fig. 66). Le passage de l'un à l'autre ne peut avoir lieu que si les variations de températures sont dirigées dans le sens indiqué par les flèches : refroidissement au-dessous de A^r pour le passage au métal transformé, chauffage au-desus de A^c pour le passage au métal non transformé.

Cette irréversibilité des alliages *fer-nickel*, qui se retrouve en partie dans les alliages *fer-manganèse*, explique les difficultés qu'ont rencontrées les métallurgistes qui se sont occupés les premiers des applications industrielles de tels alliages.

CONSTITUANTS ET PHASES

Éléments des alliages. — Les métaux proprement dits ne sont pas les seuls éléments constitutifs des alliages employés dans l'industrie ; le fer, le cuivre forment également des alliages nombreux et importants avec les métalloïdes tels que le carbone, le silicium, le soufre le phosphore. L'industrie du fer n'a connu pendant longtemps que les alliages de *fer-carbone*, dont les propriétés, cependant si diverses, ne dépendent que de la proportion et, dans certains cas, de l'état du métalloïde. Fontes au delà d'une teneur en carbone de 3 p. 100, ces alliages, quand la teneur s'abaisse au-dessous de 2 p. 100, constituent toute la gamme des aciers au carbone, depuis les aciers carburés durs, très résistants mais fragiles et supportant mal l'effet des chocs, jusqu'aux aciers doux, ductiles, malléables, très faciles à travailler, et présentant par contre une résistance à la rupture relativement faible. Récemment les alliages du cuivre avec le silicium, le phosphore, connus sous les noms de bronzes siliceux, bronzes phosphoreux ont reçu de nombreuses applications dans l'industrie électrique, particulièrement dans la fabrication des fils de téléphone et de télégraphe.

Enfin la présence d'éléments tels que le soufre, le phosphore, est d'autant plus importante à considérer que quelques dix-millièmes suffisent à rendre des alliages tels que les aciers absolument impropres à la plupart des usages industriels. Quand il est ici question d'alliages, cette dénomination ne s'applique pas seulement aux corps résultant de la coexistenee de deux ou de plusieurs métaux, elle comprend tous les systèmes possédant les propriétés principales des métaux et dont s'occupe l'industrie métallurgique en vue de leur utilisation.

COMPOSÉS DÉFINIS

On connaît un grand nombre de composés définis résultant d'une véritable combinaison des métaux entre eux ou avec des métalloïdes. Sans parler des carbures et siliciures, tels que le carbure de calcium, facilement obtenus au four électrique, le carbure de fer (Fe^3C) ou *cémentite*, dont le rôle est si important dans la métallurgie du fer, se produit naturellement dans le refroidissement de la plupart des aciers et des fontes. De même le silicium, le chrome, existent en combinaison avec le manganèse, le fer et le carbone dans certaines fontes spéciales. On a isolé des siliciures de fer ($SiFe$ et $SiFe^2$), et, dans les aciers chromés, on a signalé la présence de composés triples assez complexes tels que $3CFe^3$, Cr^2C^3 — CFe^3, $3Cr^2C^3$ — $3Fe^3C$, $2Cr^3C^2$.

Comme composés définis formés de deux métaux, on peut citer ceux que forme le cuivre avec l'aluminium, l'étain, l'antimoine. On connaît des combinaisons répondant aux formules $AlCu^2$ — Al^2Cu — $SbCu^2$ — $SnCu^3$, toutes susceptibles de cristalliser et qui interviennent dans un certain nombre de bronzes.

Les composés définis se rencontrent souvent à l'état de phases distinctes, mais seulement dans un intervalle de température plus ou moins grand. Dans un alliage de composition totale chimique déterminée, ils n'existent généralement à l'état de phases distinctes qu'au-dessous d'une certaine température. Au-dessus de celle-ci, ils disparaissent soit par dissolution dans les phases juxtaposées, soit par dissociation et réunion de leurs éléments aux constituants des autres phases.

C'est ainsi que dans les alliages de fer et de carbone tenant plus de 2 p. 100 de carbone, la cémentite n'apparaît à l'état de phase isolée qu'au-dessous de la température de 1 000°. Son point d'apparition, pour les teneurs en carbone inférieures à 2 p. 100, s'abaisse d'ailleurs en même temps que la teneur en carbone jusqu'à la température de 675°, laquelle est atteinte pour les aciers à 0,9 p. 100 de carbone.

Les points obtenus en notant les températures auxquelles appa-

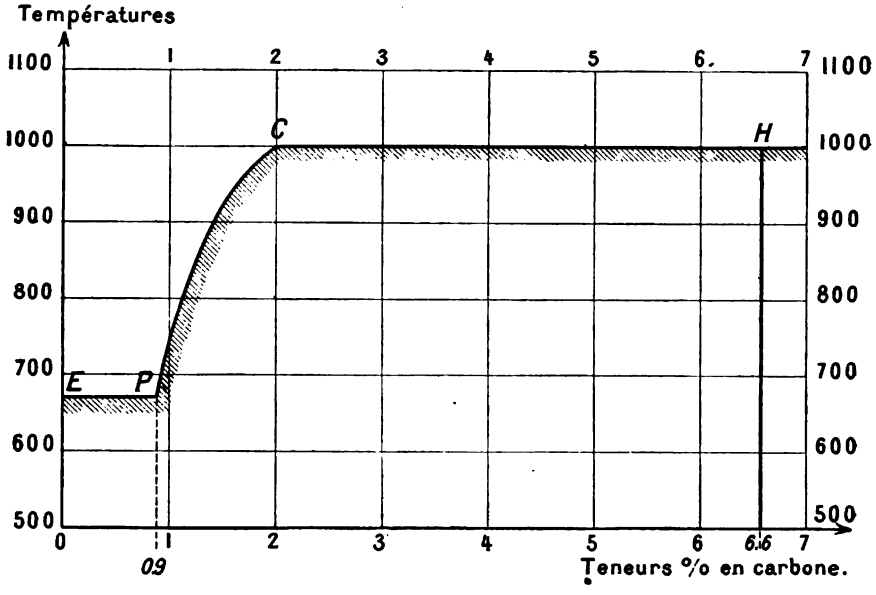

Fig. 67. — Courbes d'équilibre de la phase solide cémentite avec les autres phases solides.

raît la cémentite pour les diverses teneurs en carbone permettent de tracer la courbe d'équilibre entre la phase formée par le composé défini et les diverses phases qui peuvent coexister avec lui (fig. 67).

On verra plus loin que ces phases coexistantes sont :

Le fer solide ou ferrite pour la ligne EP ;

La solution solide de cémentite dans la ferrite pour la ligne PC;

Les deux phases juxtaposées, graphite et cristaux mixtes de fer-carbone, pour la ligne CH.

Le fer et le nickel paraissent également former plusieurs composés

cristallins bien définis, entre autres celui correspondant à la formule Fe^6Ni^3 (Fe : 45,64 — Ni : 54,36). Il est de plus à remarquer que les alliages qui tiennent des proportions relatives de fer et de nickel correspondant aux formules Fe^2Ni et Fe^3Ni présentent des particularités remarquables, qui semblent devoir les assimiler à des composés définis pouvant jouer le rôle de constituants ou de phases dans certains aciers spéciaux.

Dans la pratique de l'étude des alliages la pression est constante, car on opère toujours à la pression ordinaire. Dans ces conditions, appliquée aux alliages, la loi des phases peut s'énoncer comme suit :

Dans un alliage en équilibre, le nombre des variables qu'on peut faire varier d'une manière indépendante sans que l'équilibre soit détruit est égal à $n + 1 - \varphi$.

Il y a lieu de remarquer qu'un alliage est à l'état d'équilibre quand l'état final a été atteint par des transformations réversibles.

Le nombre $n + 1 - \varphi$ est la *variance* de l'alliage considéré. Suivant que ce nombre a pour valeur 0, 1, 2..., l'alliage est *invariant, monovariant, divariant.*

Un métal, formé par un seul constituant peut présenter une ou deux phases. Il est *monovariant* quand il n'y a qu'une phase, liquide ou solide; il constitue un système *invariant* quand il y a deux phases. Dans ce dernier cas en effet, la température est déterminée et égale à la température de fusion du métal.

Un alliage, formé de deux métaux constituants, peut présenter 1, 2 ou 3 phases. Avec une seule phase, le système est *divariant*, et l'on peut faire varier la température et la concentration relative des constituants sans que l'équilibre cesse d'exister. Le système à deux phases est *monovariant*, et la concentration des constituants varie avec la température ; celle-ci est d'ailleurs également fonction de la concentration des constituants, et les points correspondant à l'équilibre sont sur une courbe établie en prenant pour abscisses la concentration d'un des constituants et pour ordonnées la température. Le système à trois phases est *invariant* et ne peut exister à l'état d'équilibre que pour une température et un rapport des concentrations bien déterminés.

Les phases liquides qui se rencontrent dans les alliages fondus sont généralement superposées par ordre de densité ; rarement elles

sont juxtaposées à l'état d'émulsion. Cette dernière manière d'être est au contraire la règle dans les alliages solides où les diverses phases, intimement mélangées, ne peuvent être parfois discernées qu'au microscope. On y reconnaît souvent un agrégat de cellules polyédriques donnant une structure analogue à celle que produit la cristallisation.

Une phase liquide est toujours constituée par la dissolution mutuelle de ses divers constituants. Les phases solides sont rarement formées par des métaux purs ; on y trouve quelquefois des composés définis, mais le plus souvent ces phases consistent en une solution solide mutuelle de divers constituants formée de *cristaux mixtes*.

SOLUTIONS LIQUIDES ET SOLUTIONS SOLIDES DES MÉTAUX

Les alliages liquides sont des *solutions mutuelles des métaux composants* auxquels peuvent s'adjoindre des composés définis. Le fer fondu dissout facilement le carbone, et la dissolution saturée à haute température et lentement refroidie, laisse cristalliser des paillettes de graphite qui se rassemblent à la surface du bain liquide. De même, dans la désargentation des plombs par zingage, l'alliage connu sous le nom d'alliage triple (zinc, argent, plomb) échappe à la dissolution et vient former à la surface du plomb liquide une écume facile à séparer. Ce sont là des faits qui ne laissent aucun doute sur la solubilité du carbone dans le fer et sur celle de l'argent dans le plomb et dans le zinc.

Cette dissolution, due à la propriété des métaux de se *diffuser* les uns dans les autres, entrevue par Homberg dès 1713, a été récemment étudiée par d'éminents expérimentateurs ou métallurgistes, parmi lesquels il convient de citer les noms de Guthrie, Arnold et Roberts-Austen dont les travaux ont grandement contribué à élucider la question.

A côté de la *diffusion des métaux fondus* qui paraît toute naturelle par son analogie avec les phénomènes de solubilité qu'on est habitué à étudier dans les laboratoires de chimie, les métallurgistes ont à se préoccuper de la *diffusion des métaux solides* les uns dans les autres. Cette diffusion intervient dans un certain nombre d'opérations, entre autres dans la fabrication des aciers cémentés et dans le traitement calorifique des aciers.

Des expériences de laboratoire fort concluantes mettent nettement en évidence cette pénétration mutuelle des métaux solides. Deux métaux comprimés, chauffés à une température peu supérieure à 200°, se soudent et se pénètrent, et au contact, il se forme de véritables alliages tout à fait analogues à ceux obtenus par fusion.

La compression n'est pas même nécessaire, à condition que la température soit voisine du point de fusion de l'alliage cherché ; c'est ainsi que l'on procède dans la cémentation des fers pour obtenir des aciers durs.

Enfin, à la température ordinaire ou du moins à partir de 15°, l'or au contact du plomb se dissout dans ce métal pour donner un véritable alliage. De même, certains métaux, tels que le zinc, déposés électrolytiquement de leurs dissolutions sur une lame de platine, pénètrent dans celle-ci et forment au contact un alliage difficile à détruire. On ne peut éviter cet inconvénient, qui met rapidement les cathodes de platine hors d'usage, qu'en recouvrant ces cathodes, avant le dépôt du zinc, par une mince couche de cuivre obtenue en électrolysant pendant quelques minutes une solution de sulfate cuivrique.

On a su mettre à profit la diffusion des métaux à l'état solide dans un certain nombre de pratiques métallurgiques, dont quelques-unes sont en usage depuis très longtemps. L'extraction de l'argent des feuilles d'or par *diffusion*, dont le principe est déjà indiqué par Pline, se trouve décrite par Geber, au commencement du VIIIe siècle, avec toutes les manipulations qu'elle comporte. Le procédé de grillage des minerais pyriteux pour *noyaux cuivreux*, tel qu'on l'a pratiqué à Agordo à partir de 1692, constitue aussi une application intéressante de la diffusion. Enfin, il semble qu'on ait utilisé de tout temps le procédé de transformation du fer en acier par la cémentation carburante. C'est ainsi qu'on obtenait autrefois les *aciers dits de Damas*.

Cette pénétration mutuelle des corps solides, cette perméabilité, sont restées pendant longtemps tout à fait inexpliquées. Le Play considérait la cémentation carburante comme « *une opération inexpliquée* « *et mystérieuse* », et Gay-Lussac avouait que l'étude de ce phénomène avait ébranlé sa foi dans l'axiome des vieux chimistes « *corpora* « *non agunt nisi soluta* ».

Sans entrer ici dans l'étude de la diffusion des corps à l'état solide, où il semble qu'on puisse faire intervenir la *théorie de la conduction* de Fourier, on peut dire, ce que l'expérience prouve, que la diffusion est d'autant plus rapide que la température est plus élevée. Elle varie avec la nature du dissolvant et avec celle du métal en diffusion; elle paraît être aussi fonction des concentrations des corps en présence.

Il semble qu'un tel phénomène puisse être attribué à la tension

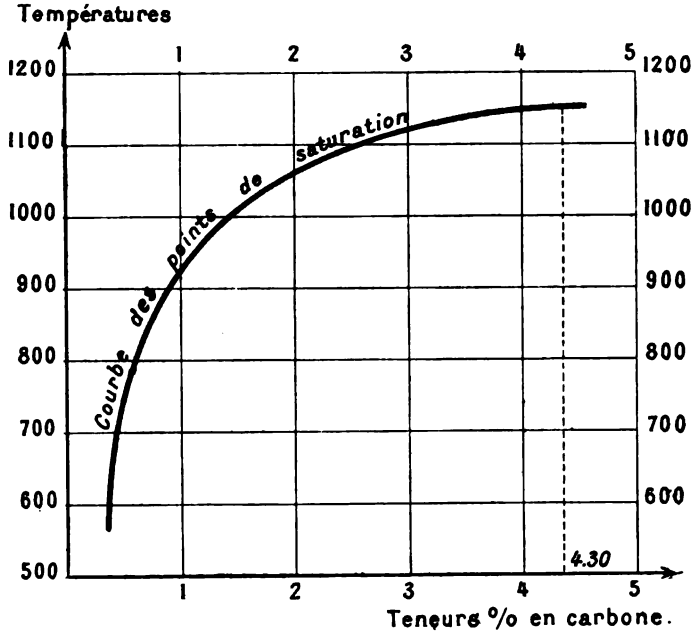

Fig. 68. — Courbe de solubilité du carbone dans le fer solide.

de vapeur que possèdent tous les corps, et en particulier les métaux et leurs alliages, à des températures bien inférieures à celle du point de fusion. Un morceau de zinc, chauffé dans le vide, se volatilise dès la température de 180°, et cependant le point de fusion du zinc est de 420° et son point d'ébullition de 920°. A la pression atmosphérique, le même métal est volatil à 300°, et le cuivre lui-même, dont le point de fusion est de 1 080°, émet des vapeurs sensibles dès la température de 400°.

La solubilité du carbone dans le fer, à la pression ordinaire, paraît commencer vers 500°, mais ce n'est que vers 750°, qu'elle

atteint une valeur nettement appréciable. L'alliage obtenu à 1 150° contient 4,3 p. 100 de carbone, et fond précisément à cette température qui correspond au point de fusion minimum des alliages de *fer-carbone*. La solubilité du carbone est d'ailleurs représentée par la courbe ci-dessous, obtenue en prenant comme ordonnées les températures et comme abscisses les teneurs p. 100 en carbone des solutions solides saturées (fig. 68).

Les lois de la solubilité relatives aux alliages liquides sont applicables aux solutions solides des métaux qui ne se distinguent des solutions liquides que par une lenteur beaucoup plus grande de la diffusion. Pour les solutions solides comme pour les alliages de deux métaux fondus, il existe une courbe critique donnant la composition des phases conjuguées.

Le temps est ainsi un facteur essentiel dans la formation directe des alliages solides ; la transformation des barres de fer en barres d'acier dur, au four à cémenter, exige environ quinze jours, et, dans la cémentation carburante des plaques de blindage par le procédé Harvey, un chauffage de cinq jours fait pénétrer le carbone seulement à quelques millimètres de profondeur.

Une durée plus ou moins longue est par suite nécessaire pour que, après une variation de température, un alliage solide ait pris l'état d'équilibre correspondant aux nouvelles conditions. Il en résulte que, dans les alliages usuels, les états de faux équilibre sont fréquents et pour ainsi dire normaux ; on les provoque quelquefois comme dans la trempe, pour donner au métal des propriétés particulières. D'autres fois et sans qu'on le veuille, ils peuvent amener dans le métal des transformations telles qu'au bout d'un certain temps la pièce livrée à l'industrie possède des propriétés bien différentes de celles qui avaient été constatées à la sortie de l'atelier métallurgique.

En général l'alliage hors d'équilibre à la température ordinaire est plus simple, plus homogène qu'après retour à l'état stable. Il a conservé l'état correspondant à une température plus élevée, et dans les alliages solides comme dans les alliages liquides, le nombre des phases augmente en général avec l'abaissement de la température. C'est ainsi que l'acier trempé qui correspond à l'état stable à haute température est homogène et ne présente qu'une phase, tandis que,

dans l'acier lentement refroidi, on observe deux phases solides plus ou moins intimement mélangées.

II. — **Métaux et alliages à l'état d'équilibre stable.**

La complexité d'un alliage est en général d'autant plus grande que le nombre des constituants qui interviennent dans l'alliage est plus élevé. Il convient ainsi, dans l'étude des alliages, de passer du simple au complexe, en examinant d'abord les métaux isolés, puis les alliages à deux constituants, et enfin ceux à trois constituants. Les alliages à un plus grand nombre de constituants n'interviennent qu'exceptionnellement dans la métallurgie.

Il y a donc lieu, dans les alliages à l'état d'équilibre stable d'étudier successivement :

A. Les transformations d'un métal pur;

B. Les transformations d'un alliage à deux constituants ou alliage binaire;

C. Les transformations d'un alliage à trois constituants ou alliage ternaire.

Dans chacun des groupes de ces alliages on peut distinguer :

a) Les transformations des alliages liquides;

b) Le passage de l'état liquide à l'état solide;

c) Les transformations des alliages solides.

A. — Transformations d'un métal pur

1° *Transformations à l'état liquide.* — Tout métal, soumis à une température suffisamment élevée, fond et donne lieu à une phase unique liquide. Quand la température varie, il est possible que le métal fondu subisse certaines transformations, mais celles-ci ne semblent pas avoir été étudiées, par suite du faible intérêt qu'elles présentent au point de vue pratique.

2° *Passage de l'état liquide à l'état solide.* — Quand on laisse refroidir lentement un métal fondu, on constate, qu'à une température bien déterminée et spéciale au métal, il y a commencement de cristallisation du liquide. A ce moment, la température reste constante pendant un certain temps, d'autant plus long que la masse du

métal est plus grande. Il y a deux phases en présence : le métal encore liquide, le métal déjà solidifié. Ces deux phases sont en équilibre à la température de solidification (équilibre instable).

Dès que la solidification est terminée, c'est-à-dire dès que la phase liquide a disparu, la température du métal solidifié s'abaisse d'une manière régulière.

Si l'on trace la courbe des températures en fonction des temps du refroidissement (fig. 69), on obtient deux courbes MA et *a*M' qui descendent d'une manière continue et qui sont reliées par un

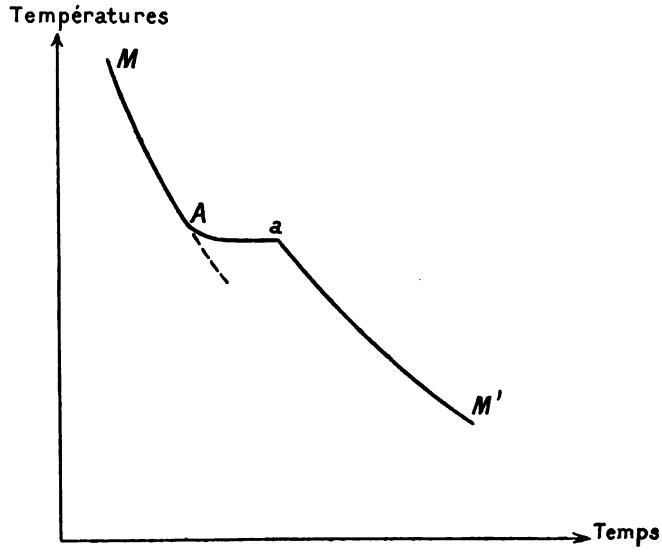

Fig. 69. — Courbe de refroidissement d'un métal fondu passant à l'état solide.

palier A*a*. Ce palier A*a*, d'autant plus long que le poids du métal est plus grand, détermine la *température de solidification.*

Il peut arriver que la température du métal liquide s'abaisse de quelques degrés au-dessous de la température de solidification. C'est un état hors d'équilibre, une *véritable surfusion*, qui ne tarde pas à disparaître et à faire place à un état stable, pour lequel la température se relève brusquement au point de solidification.

Inversement, un métal solide chauffé fond à une température sensiblement égale à la température de solidification. C'est la *température de fusion.*

Un grand nombre d'expérimentateurs ont déterminé les points de fusion des divers métaux. Leurs observations ne sont pas toujours très concordantes, ce qui tient à la difficulté de se procurer des métaux tout à fait purs, et aux procédés différents employés pour la mesure des températures.

Les principales déterminations des points de fusion, rapportées au thermomètre à air, sont reproduites dans le tableau suivant :

	Person. 1848	Rudberg. 1848	Silberman et Jacquelain. 1853	Callendar et Griffiths. 1891	Heycock et Neville. 1895
Étain	232,7	228,5	236	231,7	231,9
Bismuth . . .	266,8	»	266	269,2	»
Cadmium . .	321	320	»	320,7	»
Plomb	326,2	326	321	327,7	»
Zinc	415,3	»	»	417,6	419
Antimoine . .	»	»	630	»	629,5
Aluminium . .	»	»	»	»	654,5

Pour les métaux à point de fusion élevé, on possède de même plusieurs séries de déterminations dont les principales figurent au tableau ci-après :

	Prinsep. 1828	Pouillet. 1836	Ed. Becquerel. 1863	Violle. 1879	Erhardt et Schertel. 1879	Holborn et Wien. 1892	Callendar. 1892	Daniel Berthelot. 1898
Argent. .	999	1 000	960	954	954	971	961	962
Or. . . .	»	1 200	1 092	1 045	1 075	1 072	1 061	1 064
Cuivre. .	»	»	»	1 054	»	1 082	»	»
Nickel. .	»	»	»	»	»	1 484	»	»
Palladium	»	»	»	1 500	»	1 587	»	»
Platine .	»	»	»	1 775	»	1 780	»	»
Iridium .	»	»	»	1 950	»	»	»	»

On a adopté dans le présent ouvrage les températures indiquées ci-après pour les points de fusion des divers métaux :

Étain	232°	Or.	1064°
Bismuth	269°	Cuivre.	1080°
Cadmium.	321°	Nickel.	1484°
Plomb	327°	Fer	1575°
Zinc	419°	Palladium	1587°
Antimoine	630°	Platine	1780°
Aluminium	654°	Iridium	1950°
Argent	962°		

La température admise pour le point d'ébullition du zinc est celle de 915° (Callendar, 1899).

3° *Transformations des métaux solides. Modifications allotropiques.* — Les phénomènes d'allotropie depuis longtemps connus pour les métalloïdes tels que le soufre, le phosphore, le silicium, le carbone, se rencontrent également dans un certain nombre de métaux. Étant données les différences de propriétés qui existent entre les variétés allotropiques du soufre et surtout entre celles du phosphore, on conçoit quelles anomalies peuvent produire des métaux susceptibles de transformations analogues.

On connaît deux états allotropiques du zinc, caractérisés par des formes cristallines différentes. De même l'étain, refroidi, subit une modification qui modifie son poids spécifique. Certains changements brusques dans les propriétés du fer, du nickel, quand la température varie d'une manière continue, établissent que ces métaux subissent aussi de véritables transformations tout à fait analogues aux transformations allotropiques. Le fer présente plusieurs modifications, et, suivant qu'on se trouve en présence de l'une ou de l'autre, les caractères du métal s'accusent de manières différentes, particulièrement dans les propriétés magnétiques.

Si la transformation d'une modification en une autre est rapide pour les corps cristallisés, elle est plus lente avec les métaux amorphes. Elle se fait alors d'une manière continue et progressive; pratiquement elle a lieu dans un intervalle limité de température, comme on le constate pour le fer dont les transformations s'effectuent aux températures de 765° et 900°. Quoi qu'il en soit, la loi des phases et l'expérience montrent que, pour les métaux aussi bien que pour les autres corps, *il n'y a, à une température et à une pression données, qu'une seule modification allotropique stable.* Comme dans la pratique industrielle la pression reste toujours constante, la loi précédente, appliquée au travail ou à la préparation des métaux, se simplifie et s'énonce de la manière suivante : *il n'y a, à une température donnée, qu'une seule modification allotropique stable.*

De là résulte que la complexité de l'étude des métaux est un peu moins grande que pourrait le faire croire l'existence de plusieurs modifications. Si deux modifications existent simultanément dans un

métal, une seule est à l'état stable; la seconde, ou bien est en voie de transformation lente, ou bien est en équilibre instable que peut rompre une faible variation de température.

Parmi les observations qui permettent de se rendre compte des transformations allotropiques, l'une des plus nettes est fournie par le refroidissement d'un morceau de métal préalablement chauffé. Quand on suit l'abaissement de la température, on constate, pour la plupart des métaux, entre autres pour le fer, des variations brusques, discontinues, que seules des transformations allotropiques peuvent expliquer.

Allotropie du fer. — L'exemple du refroidissement du fer électrolytique pur donne une idée assez nette des résultats observés. On peut les mettre en évidence par une courbe obtenue en prenant pour abscisses les températures et pour ordonnées les temps en secondes mis par le métal pour se refroidir d'un certain nombre de degrés (fig. 70).

Au-dessus de 700°, la courbe présente trois points singuliers qui se manifestent, au refroidissement, respectivement aux températures de 1132°, 895° et 766°. Si on laisse de côté le point le plus élevé A, appelé *point de Ball*, du nom de son inventeur, les deux autres, découverts, l'un B, par H. Le Chatelier,

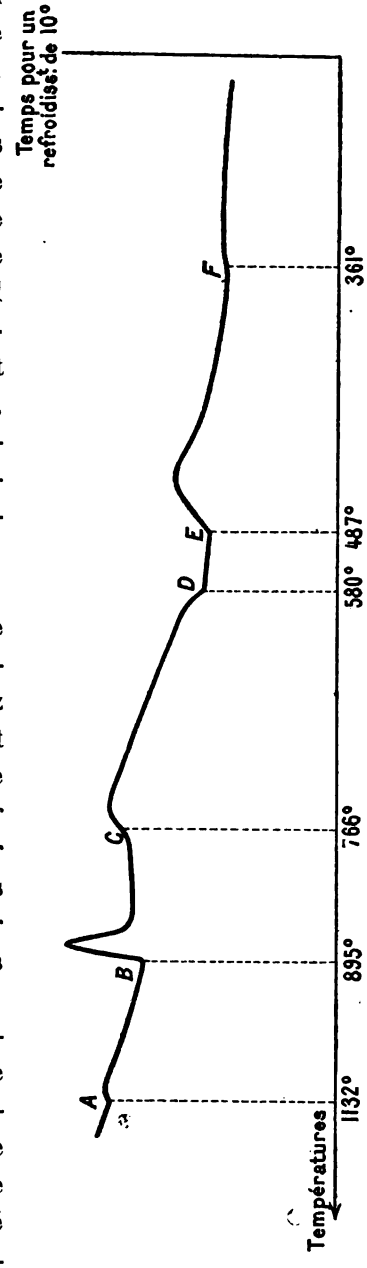

Fig. 70. — Courbe de refroidissement du fer pur à l'état solide.

l'autre C par Osmond, présentent un très grand intérêt pratique et sont désignés sous le nom de *points de transformation du fer*.

Parmi les trois points singuliers indiqués au-dessous de 600°, le plus accentué E, est dû à l'absorption par le fer de l'hydrogène au milieu duquel s'effectue le refroidissement.

Les points de transformation correspondent, d'après Osmond, à des changements allotropiques de l'état du fer qui, à l'état dit *fer* γ au-dessus du point B, passe à l'état de *fer* β entre les points B et C, et devient *fer* α au-dessous du point C. Telle est la base de la théorie connue dans la métallurgie de l'acier, sous le nom de *théorie allotropique*, maintenant adoptée par la plupart des métallurgistes.

Les transformations subies par le fer aux points B et C, se retrouvent d'ailleurs accusées dans l'étude de diverses propriétés, et notamment dans celle des propriétés magnétiques. C'est ainsi que, quand on chauffe, même jusqu'au delà du rouge, un barreau d'acier dans un tube de porcelaine au moyen d'une spirale de platine parcourue par un courant électrique, le courant de chauffage développe dans le métal une aimantation induite; mais, quand la température atteint celle correspondant au point B, le magnétisme induit tombe rapidement à une très faible valeur. La transformation n'est d'ailleurs pas brusque, elle semble s'étaler sur un certain nombre de degrés.

D'après la loi précédemment énoncée, le fer α est, à la température ordinaire, la seule modification stable; celle-ci s'établit donc naturellement dans le métal lentement refroidi. Dans les mêmes conditions, le fer β n'existe qu'à l'état hors d'équilibre, et il ne peut être maintenu à la température ordinaire qu'à l'aide de certains artifices fixant, immobilisant pour ainsi dire, l'état stable à haute température.

La présence d'un corps étranger dans un métal est généralement susceptible d'affecter notablement les conditions des transformations allotropiques. C'est ainsi qu'en s'alliant au fer, le carbone, le manganèse, le nickel abaissent les températures de transformation de la modification β en la modification α, et, dans certains alliages avec le nickel, non magnétiques à la température ordinaire, le fer β subsiste en équilibre à cette température. D'autres corps, au contraire, tels que le chrome, le silicium, ont pour effet de maintenir le fer à l'état α

au-dessus de la température à laquelle s'effectue la transformation dans le fer pur.

Allotropie du nickel, du zinc, de l'étain. — Parmi les autres métaux qui présentent des variétés allotropiques, il convient de citer encore le nickel et le zinc. Le premier présente, à la température d'environ 340°, un point singulier analogue au point de transformation magnétique du fer pur. Vers la même température (360°), le zinc donne lieu à un phénomène de récalescence indiquant nettement une transformation allotropique de ce métal.

Aux basses température, — 40° par exemple, l'étain est susceptible de subir une transformation qui le rend très friable; son poids spécifique passe de 7,3 à 5,8.

B. — Transformations des alliages binaires

1° Variances des alliages binaires. — Le cas le plus simple à étudier est celui d'un alliage liquide binaire, formé par deux constituants, métaux ou métalloïdes, non isomorphes, et ne donnant pas lieu à des composés définis dans les limites de température considérées.

Au point de vue théorique, l'application de la loi des phases à un système de deux constituants, montre que l'alliage ne peut être formé que par une, deux ou trois phases au maximum, et permet de formuler immédiatement plusieurs observations :

α) Dans un alliage binaire en équilibre, la coexistence de trois phases juxtaposées n'est possible qu'à une seule température, et avec une composition déterminée et invariable de chacune des phases en présence.

C'est là un *système invariant*, correspondant au cas de deux métaux non miscibles donnant un composé défini qui n'est miscible avec aucun d'eux. On ne peut faire varier ni la température, ni la concentration d'un métal dans une phase, sans qu'une des phases disparaisse aussitôt. L'alliage se trouve ainsi réduit à deux phases seulement.

En dehors de ce système invariant qui constitue un cas tout à fait particulier, tout alliage binaire dans lequel on rencontre trois phases juxtaposées n'est pas en état d'équilibre stable.

β) La coexistence de deux phases est possible à toute une série de

températures différentes; la composition d'une phase peut varier avec la température, elle est entièrement déterminée pour une température donnée. Une seule variable est arbitraire; le *système est monovariant.*

Chaque phase est formée par une solution saturée d'un métal dans l'autre et les deux phases sont conjuguées. Les concentrations des métaux sont des fonctions de la température; elles sont ainsi figurées par des courbes, qui sont simplement les courbes de solubilité d'un métal dans l'autre.

γ) Dans le cas d'une seule phase, on se trouve en présence d'un *système divariant* dont on peut faire arbitrairement varier la température et la concentration des métaux, sans que le système cesse d'être en équilibre. La température du mélange et sa composition sont indépendantes.

2° Transformations des alliages binaires liquides. — Suivant les conditions qui définissent la température et la composition des phases, l'alliage liquide est homogène ou se divise en deux phases juxtaposées.

Si l'on fond ensemble deux métaux *a* et *b* à une température déterminée, chaque métal dissout une certaine proportion de l'autre jusqu'à saturation. On obtient ainsi deux phases liquides A et B, qui sont séparées en deux couches superposées par différence de densité, ou qui sont mélangées mécaniquement à la manière d'une émulsion. La phase A est une solution saturée du métal *b* dans le métal *a*, la phase B est une solution saturée du métal *a* dans le métal *b*.

A mesure que la température s'élève, dans chaque phase la concentration du métal dissous augmente; les compositions des phases A et B se rapprochent l'une de l'autre et finissent par être identiques si les masses des métaux en présence sont en proportion voulue. Dans le cas contraire, l'une des phases, B par exemple, disparaît à un moment donné par suite de l'absorption complète du métal *b* par la phase A. Dans tous les cas, les deux phases liquides se confondent en une seule et on se trouve en présence d'un alliage homogène, formé d'une seule phase, dont la composition dépend exclusivement des masses initiales des métaux en présence.

Le diagramme ci-contre (fig. 71) donne les compositions succes-

sives des deux phases liquides coexistantes. Les abscisses représentent les concentrations des métaux exprimées par les teneurs pour cent des phases en métal dissous. Elles sont comptées, pour le métal *b*, de 0 à 100 du point M au point N; pour le métal *a* de 0 à 100, en sens inverse. Les températures correspondent aux ordonnées.

La courbe PR est la courbe de solubilité du métal *b* dans le métal *a*

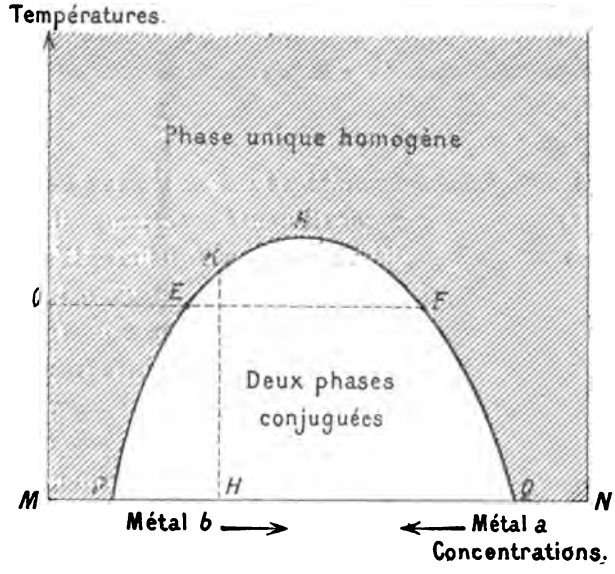

Fig. 71. — Diagramme montrant les compositions de deux phases coexistantes et conjuguées.

en fonction de la température; elle donne par suite la composition de la phase A. La courbe QR est la courbe de solubilité du métal *a* dans le métal *b* et donne la composition de la phase B. A une température θ, les deux alliages ont des compositions indiquées par les points E et F et contiennent des proportions du métal *b*, pour cent d'alliage, représentées par θE et θF.

Si l'on considère maintenant un alliage défini par le point H, cet alliage fondu présente, jusqu'à la température fixée par le point K, deux phases liquides dont la composition est fixée par les courbes PR et QR. Au delà de cette température il n'y a plus qu'une seule phase dont la composition est celle de l'alliage H.

Les deux phases liquides qui coexistent simultanément sont des

solutions conjuguées; l'ensemble des deux courbes de solubilité PR et QR constitue la *courbe critique* des alliages binaires considérés. Un alliage quelconque, pris à une température déterminée, est homogène si le point représentatif se trouve, sur le diagramme, au-dessus de la courbe critique; il comprend deux phases si ce point est au-dessous de la même courbe.

La courbe critique d'un alliage binaire liquide est donc la courbe des points d'équilibre entre la phase unique homogène et les deux phases conjuguées en lesquelles elle peut se dédoubler au-dessous d'une certaine température.

3° Passage des alliages binaires de l'état liquide a l'état solide. — a) *Alliages simples.* — Les constituants de certains alliages donnent parfois lieu à un ou à plusieurs composés définis. D'autres fois les deux métaux sont isomorphes et cristallisent simultanément en toutes proportions. Les alliages obtenus dans ces conditions présentent certaines anomalies, et le cas qu'il convient d'examiner en premier lieu est celui qui correspond à un *alliage simple*, c'est-à-dire à un alliage comprenant deux constituants non isomorphes et non susceptibles de donner entre eux des composés définis.

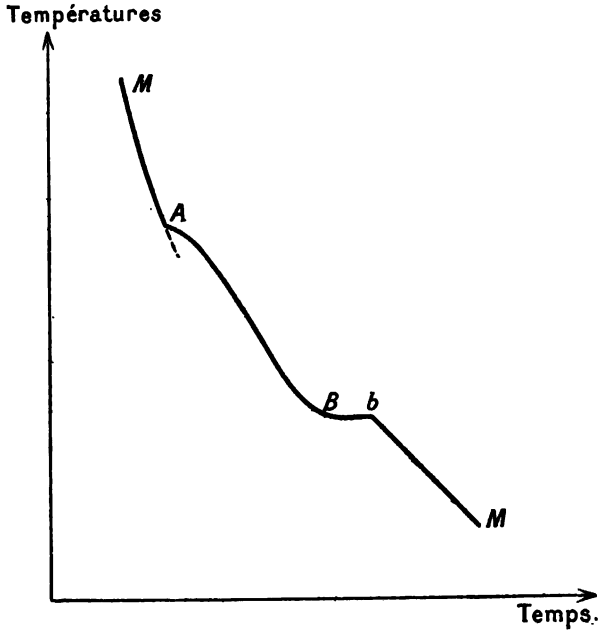

Fig. 72. — Courbe de refroidissement d'un alliage *plomb-bismuth.*

Température de récalescence. — Le refroidissement d'un alliage liquide homogène de deux métaux tels que *plomb-antimoine*, *plomb-bismuth*, *cuivre-argent*, montre, avec l'apparition des premiers cristaux solides, un

ralentissement dans la baisse de la température. Puis la proportion des cristaux solides augmente, et, à un moment donné, il se produit dans le refroidissement un arrêt, accusé par un palier dans la courbe de refroidissement établie avec les temps comme abscisses et les températures comme ordonnées.

La figure 72 montre la courbe de refroidissement d'un alliage *plomb-bismuth*. Le point A correspond à la première apparition des

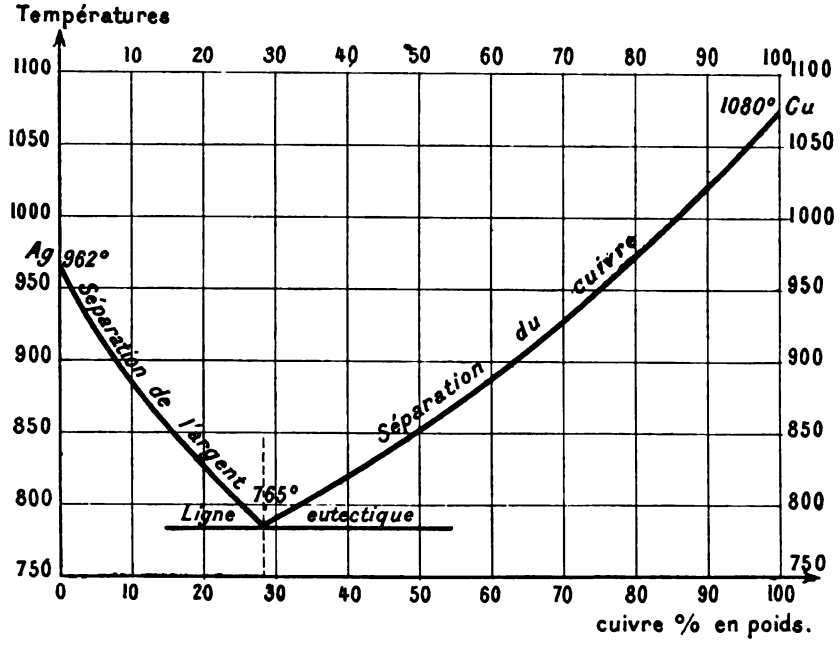

Fig. 73. — Courbes d'équilibre des alliages *argent-cuivre*.

cristaux solides; le palier B*b* indique la fin de la solidification.

Si la proportion relative des constituants varie, la température du commencement de la solidification (point A) varie elle-même. Mais la température à laquelle se produit le palier B*b* reste sensiblement fixe et dépend seulement de la nature des constituants, c'est la *température de récalescence*, inférieure à la température de solidification.

D'autre part, quand on fait une série d'alliages *cuivre-argent*, en partant par exemple d'argent pur et y ajoutant des quantités successivement croissantes de cuivre, on constate que le point de solidification de l'argent, qui est de 962°, est abaissé par la présence du cuivre

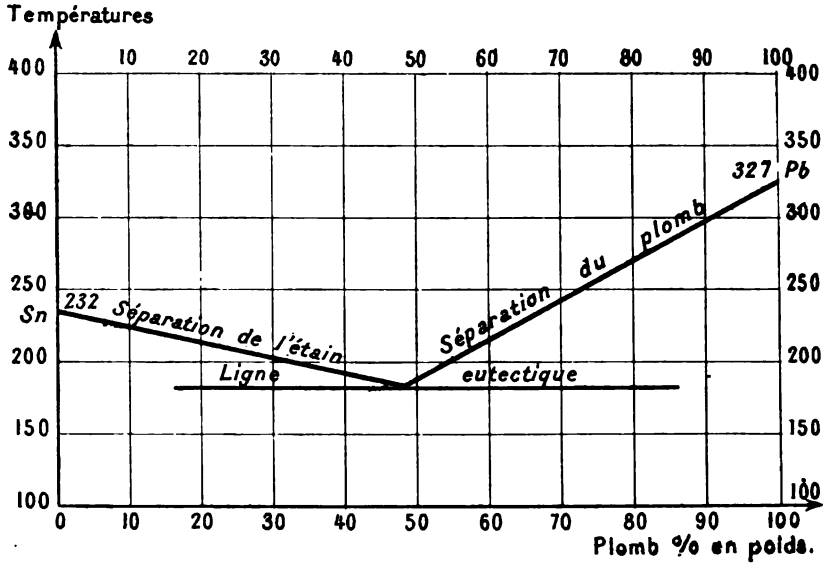

Fig. 74. — Courbes d'équilibre des alliages *étain-plomb*.

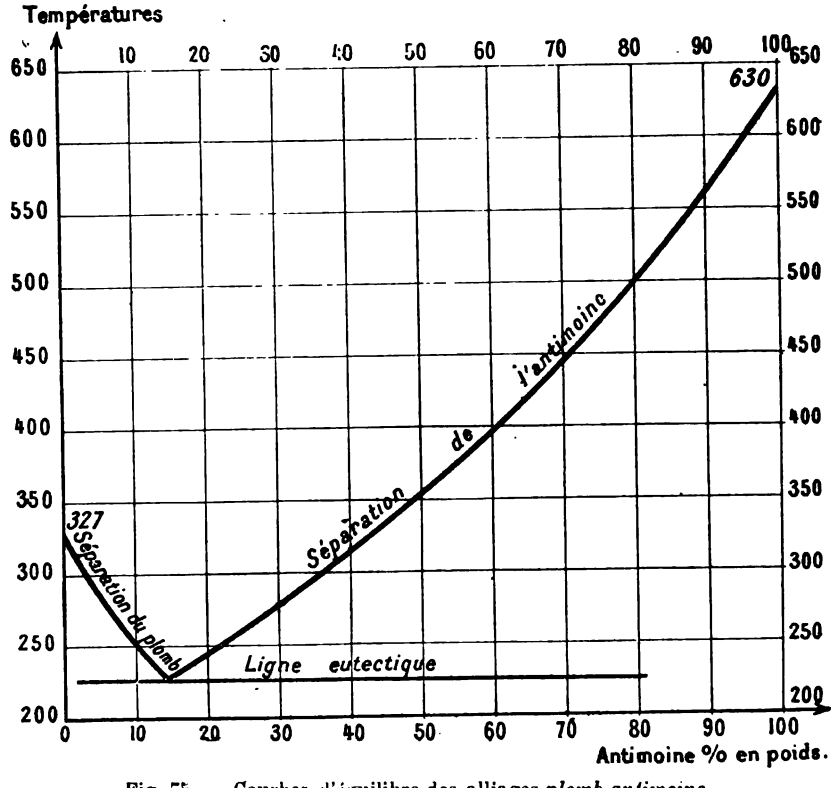

Fig. 75. — Courbes d'équilibre des alliages *plomb-antimoine*.

et que, pour les alliages obtenus, la température de solidification décroît à mesure qu'augmente la proportion de cuivre (fig. 73).

Quand celle-ci atteint 28 p. 100 de l'alliage, le point de solidification commence à se relever, et il se relève d'une manière continue, à mesure que le cuivre augmente, jusqu'à la température de 1 080° pour le cuivre pur. Les alliages *cuivre-argent* présentent ainsi un point de solidification minimum correspondant à l'alliage formé de 72 p. 100 de cuivre et de 28 p. 100 d'argent. Ce point de solidification coïncide avec la *température de récalescence* des alliages considérés.

On a donné le nom d'*alliage eutectique* à l'alliage à point de solidification minimum, et la température correspondante s'appelle de même *température eutectique*.

Les diagrammes ci-contre (fig. 74 et 75) représentent les courbes des points de solidification des alliages *plomb-étain*, et *plomb-antimoine*. Voici d'ailleurs les compositions et les températures de fusion de quelques alliages eutectiques binaires :

Alliages eutectiques.

CONSTITUANTS DES ALLIAGES	COMPOSITION CHIMIQUE		TEMPÉRATURE de fusion.
	Premier métal ; pour 100.	Second métal ; pour 100.	
Cuivre-Argent	72	28	745°
Bismuth-Plomb	55	45	127°
Plomb-Etain	61,5	38,5	182°
Bismuth-Etain	58	42	133°
Plomb-Antimoine	86	14	225°

La température de récalescence coïncidant avec la température eutectique, on peut penser que le phénomène de la récalescence est dû à la solidification de l'alliage eutectique. Celui-ci constituerait ainsi les *dernières eaux-mères* des cristaux solidifiés. C'est en effet ce que semblent prouver, d'une part les observations microscopiques des alliages solidifiés, d'autre part les analyses des cristaux en cours de solidification.

En ce qui concerne les alliages *plomb-antimoine*, par exemple, tous ceux dont la teneur en antimoine est supérieure à 14 p. 100 doivent être formés par des cristallites d'antimoine englobés dans l'alliage eutectique. Au-dessous de 14 p. 100 d'antimoine, il n'y a plus d'an-

timoine en gros cristaux, ce métal est entièrement dans l'alliage eutectique, et le plomb s'isole à son tour le premier, entouré lui aussi du même alliage eutectique. La quantité de cet alliage est d'ailleurs maxima au point eutectique, elle diminue à partir de là, quand la proportion du plomb ou de l'antimoine augmente. Elle est naturellement nulle dans les métaux purs.

Les deux photographies ci-dessous, empruntées à Charpy[1], obtenues avec un grossissement de 200 diamètres, montrent l'une un

Fig. 76. — Micrographie d'un alliage *plomb-antimoine* à 70 p. 100 d'antimoine, d'après Charpy.

Fig. 77. — Micrographie d'un alliage *plomb-antimoine* à 40 p. 100 d'antimoine, d'après Charpy.

alliage à 70 p. 100 d'antimoine, l'autre à 40 p. 100 du même métal. L'antimoine, mis en relief par simple polissage, apparaît en cristallites blanches au milieu de la masse grise du conglomérat eutectique.

Au point de vue industriel, la connaissance des phénomènes du passage de l'état liquide à l'état solide présente une très grande importance ; il y a par suite lieu d'étudier en détail les transformations qui les accompagne.

Séparation des métaux purs. — Un alliage binaire en voie de solidification — et on suppose ici qu'il n'y a pas formation de combinaisons définies — est formé par deux phases : une phase solide, une phase liquide. Il renferme deux constituants ; il est donc monovariant à la pression ordinaire, et la composition de chaque phase peut être

[1] *Etude sur les alliages antifriction*, Bull. Soc. d'Encouragement.

figurée par des courbes sur un diagramme obtenu en prenant comme abscisses les teneurs pour 100 en l'un des métaux (concentration de ce métal), et comme ordonnées les températures. Si l'on trace sur le diagramme la courbe des points du commencement de la solidification des divers alliages, on obtient des courbes telles que AE, EB, le point E correspondant à l'alliage et à la température eutectiques (fig. 78).

Un alliage dont la composition chimique est définie par le point H

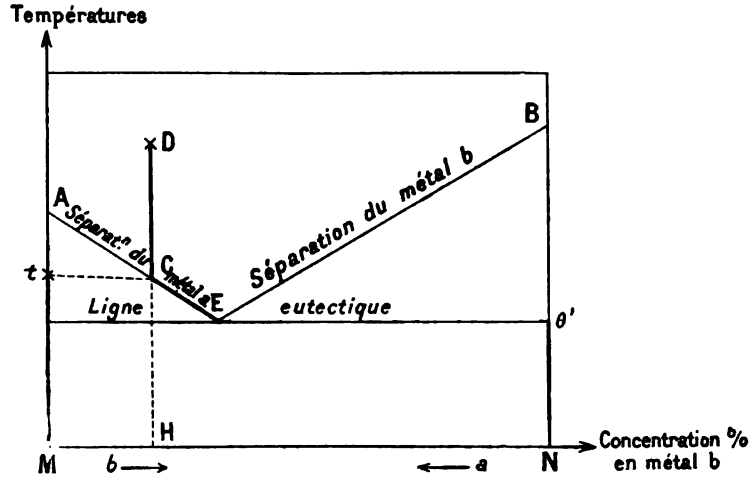

Fig. 78. — Transformation d'un alliage à la solidification avec séparation des métaux purs.

subit alors au refroidissement une série de transformations assez faciles à analyser. D'abord chauffé à une température notablement supérieure à son point de fusion, il forme une phase unique, solution liquide homogène, dont l'état est représenté par le point D. On laisse lentement refroidir : les états successifs de la phase liquide sont représentés par la portion d'ordonnée DC ; il n'y a pas de changement de composition, seule la température s'abaisse.

A la température correspondant au point C, l'alliage se dédouble en deux phases ; une phase solide, une phase liquide. La phase solide est constituée par le métal *a*, qui précipite en quelque sorte, et qui s'isole à l'état solide au milieu d'un liquide qui s'appauvrit ainsi en métal *a*, et dont le point de solidification s'abaisse par suite même de la forme de la courbe de solidification AE. Il en résulte que les états successifs de la phase liquide sont représentés par les points de la

ligne CE, tandis que la phase solide, toujours constituée par le métal *a*, est représentée par la portion d'ordonnée $t\theta$. A la température eutectique θ la phase liquide, dont le point de solidification est alors minimum, se solidifie elle-même, et la chaleur latente de solidification ainsi brusquement dégagée donne lieu au point de récalescence précédemment signalé.

Quant à l'alliage eutectique, homogène tant qu'il est encore liquide, il se dédouble au moment de sa solidification en une sorte de conglomérat à éléments très petits, formé par la juxtaposition des métaux *a* et *b* constituant l'alliage examiné.

L'alliage à l'état d'équilibre est donc, après solidification, formé par deux phases solides : le métal *a* (ou *b* suivant les cas) primitivement solidifié, ou résultant du dédoublement de la solution eutectique, et le métal *b* provenant seulement du dédoublement de cette dernière solution. Les métaux se déposent à l'état de *cristallites ;* ceux qui se solidifient au-dessus de la température eutectique sont en éléments relativement assez gros, mais les deux sortes de cristallites produites par la solidification de l'alliage eutectique sont extrêmement fines, mélangées très intimement, et ne peuvent être discernées au microcope qu'avec des grossissements de 200 à 600 diamètres.

Les deux phases qui constituent l'alliage solide conservent la même composition jusqu'à la température ordinaire, si les métaux sont tels qu'il n'y ait aucune transformation les affectant pendant le refroidissement. Leurs états successifs sont alors représentés par les points respectivement situés sur les ordonnées θM et $\theta' N$.

En résumé, les transformations de l'alliage sont indiquées par les lignes ci-après :

1° Avant la solidification : phase liquide DC ;

2° Pendant la solidification : phase liquide CE, phase solide $t\theta$;

3° Après la solidification : deux phases solides θM et $\theta' N$.

Séparation des cristaux mixtes. — En réalité, les transformations sont un peu plus compliquées que dans le cas précédemment étudié.

Par suite du pouvoir dissolvant mutuel des métaux solides, la phase solide qui s'isole pendant la solidification est constituée par des *cristaux mixtes* formés, non par le métal pur, mais bien par une solution solide du second métal dans le premier. Ces cristaux mixtes

contiennent d'autant plus du second métal que la solution de laquelle ils s'isolent est elle-même plus riche en ce métal.

Si le pouvoir dissolvant est très faible, comme c'est le cas pour un grand nombre de métaux, les cristaux qui se déposent sont à peu près purs. En fait cependant on se trouve généralement en présence de cristaux mixtes. C'est ainsi que dans le pattinsonnage, les cristaux écumés du plomb désargenté contiennent toujours de l'argent, et que,

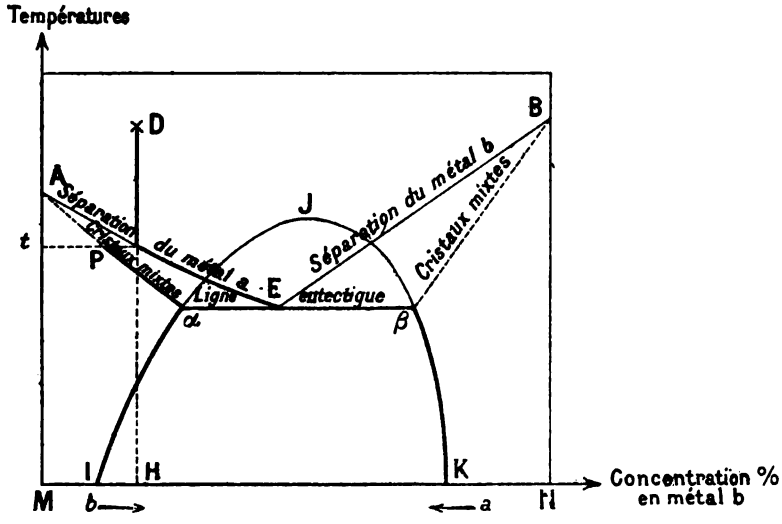

Fig. 79. — Transformation d'un alliage à la solidification avec séparation de cristaux mixtes.

dans la solidification de la fonte, la phase solide qui s'isole est une solution solide du carbone dans le fer qu'on désigne sous le nom de *martensite*.

Les transformations pendant la solidification d'un alliage de deux métaux *a* et *b*, donnant lieu à des cristaux mixtes, sont représentées sur le diagramme de la figure 79. La courbe IJK est la courbe critique des alliages formés par les métaux *a* et *b*; les lignes AE, EB constituent la courbe des points de solidification; le point E correspond à l'alliage eutectique.

Un alliage fondu homogène dont la composition correspond à l'ordonnée du point H est d'abord représenté par le point D sur cette ordonnée. Jusqu'à la solidification, les états successifs de la phase liquide unique sont donnés par les points de l'ordonnée DC. Au

point C la solidification commence et la phase unique se dédouble en une phase solide, formée de cristaux mixtes, solution solide du métal *b* dans le métal *a*, et en une phase liquide qui s'appauvrit en métal *a* par suite même de la formation des cristaux mixtes. A la température *t* du commencement de la solidification, la phase solide est représentée par le point P, puis, à mesure que la phase liquide constituant

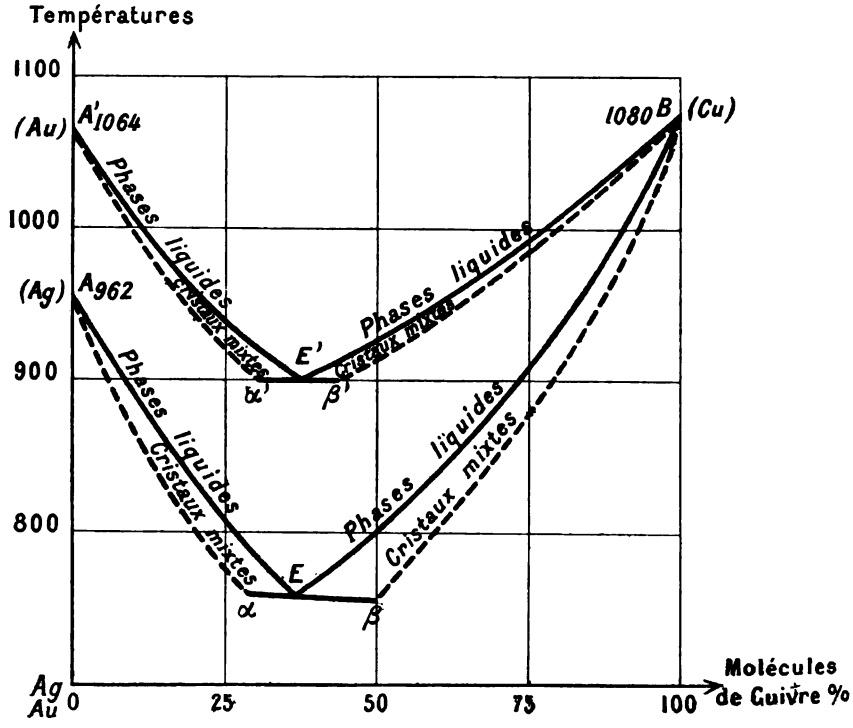

Fig. 80. — Courbes d'équilibre des alliages *or-cuivre* et *argent-cuivre* (d'après Roberts-Austen).

la solution mère s'enrichit en métal *b*, les cristaux mixtes tiennent eux-mêmes une proportion plus forte de ce métal. Tandis que les états successifs de la phase liquide sont représentés par la ligne CE, ceux de la phase solide correspondent à des points situés sur une ligne Pα, passant par le point A et rencontrant la courbe critique au point α.

A la température eutectique, l'alliage eutectique se solidifie lui-même en deux phases solides distinctes, très intimement mélangées

en un conglomérat fin, quelquefois difficile à résoudre au microscope. Ces deux phases sont constituées par deux solutions solides homogènes conjuguées, représentées par les points α et β, déterminés sur la courbe critique par une ligne droite passant par le point E.

L'examen microscopique montre alors des cristallites relativement assez grosses, cristaux mixtes déposés suivant la ligne Pα, englobés dans le conglomérat eutectique.

Au refroidissement, les deux phases solides résultant de l'alliage

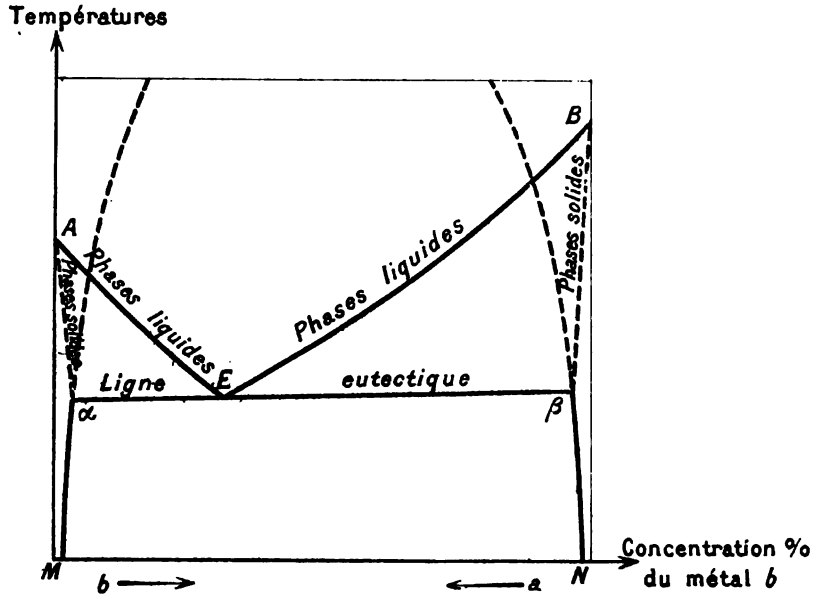

Fig. 81. — Diagramme montrant les courbes d'équilibre dans le cas de deux métaux à faible solubilité mutuelle

eutectique, toutes les deux composées de cristaux mixtes, subissent des transformations tout en restant à l'état de solutions solides conjuguées, sans que la composition du conglomérat eutectique en soit affectée. Quant aux cristaux mixtes déposés sur la ligne Pα, ils se dédoublent eux-mêmes en deux solutions solides conjuguées dont les compositions sont représentées par les points correspondants des lignes αI et βK.

L'ensemble des transformations à la solidification est ainsi représenté par la série des lignes suivantes qui sont les courbes d'équilibre de l'alliage considéré :

1° Avant la solidification : phase liquide DC ;

2° Pendant la solidification : phase liquide CE, phase solide Pα ;

3° Après la solidification : deux phases solides conjuguées αI et βK.

Le diagramme ci-dessus (fig. 80) représente, d'après Roberts-Austen, les courbes d'équilibre de la phase solide et de la phase liquide pendant la solidification des alliages *or-cuivre* et *argent-cuivre*. Les

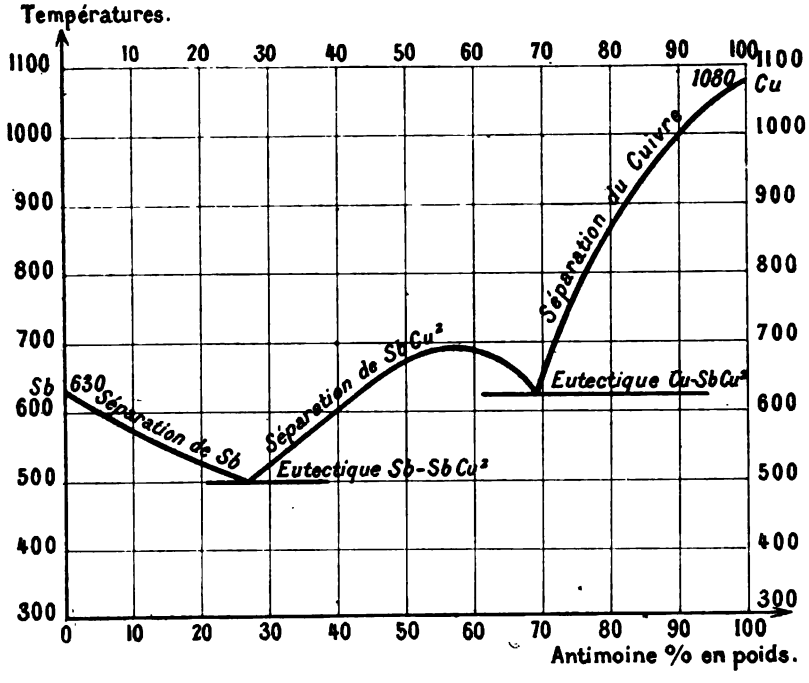

Fig. 82. — Courbes d'équilibre des alliages *cuivre-antimoine*.

abscisses indiquent ici le nombre des molécules de chaque métal pour cent molécules d'alliage (concentration moléculaire).

Le cas déjà traité d'un alliage binaire dont les métaux présentent à l'état solide une faible solubilité mutuelle est un cas particulier du cas plus général qui vient d'être examiné. On a alors un diagramme analogue à celui de la figure 81.

b) *Alliages binaires donnant lieu à des composés définis.* — Quand les métaux constituant l'alliage binaire forment entre eux des combinaisons définies, la courbe d'équilibre entre les phases solides et

la phase liquide, ou autrement dit, la courbe de fusibilité, présente une forme plus complexe.

S'il n'y a qu'un composé défini, la courbe de fusibilité accuse l'existence de deux alliages eutectiques ; l'un est au point de rencontre des courbes de fusibilité du premier métal avec le composé défini, l'autre est l'eutectique de ce composé et du second métal. Tel est le cas pour les alliages *cuivre-antimoine* et *cuivre-étain ;* les courbes d'équilibre du premier alliage sont représentées sur la figure 82.

Fig. 83. — Micrographie d'un alliage *cuivre-étain* à 10 p. 100 d'étain. Les parties blanches sont des cristallites de cuivre ; d'après Charpy. Grossissement : 60 diamètres.

Les alliages *cuivre-étain* forment un composé correspondant à la formule $SnCu^3$.

Les photographies ci-contre, empruntées à Charpy, montrent des coupes d'un alliage à 10 p. 100 d'étain, et d'un autre à 19 p. 100 du même métal (fig. 83 et 84).

Les parties blanches de la figure 83 correspondent aux cristallites de cuivre, les parties noires à l'alliage eutectique formé de cuivre et du composé $SnCu^3$; dans la figure 84 les parties blanches sont formées par l'alliage eutectique de Cu et de $SnCu^3$, les parties sombres par des cristallites de cuivre.

Fig. 84. — Micrographie d'un alliage *cuivre-étain* à 19 p. 100 d'étain. Les parties blanches sont l'alliage eutectique de Cu et $SnCu^3$; les parties sombres sont du cuivre ; d'après Charpy, Grossissement : 60 diamètres.

Si les métaux forment plusieurs combinaisons définies, chacune

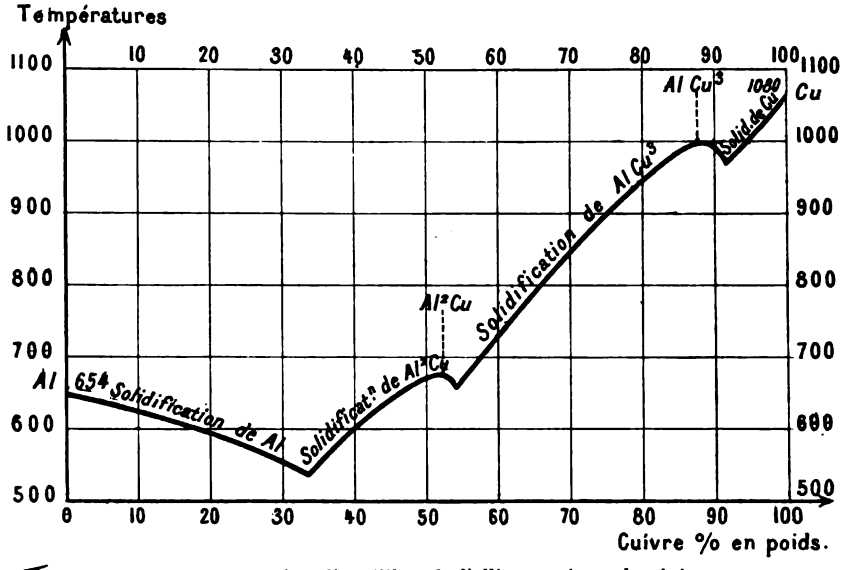

Fig. 85. — Courbes d'équilibre de l'alliage *cuivre-aluminium*.

Fig. 86. — Micrographie d'un alliage *cuivre-aluminium ;* Al (cristaux noirs) et alliage eutectique de Al et Al^2Cu (cristaux blancs) ; d'après Le Chatelier. Grossissement : 150 diamètres.

d'elles donne lieu en général à un nouvel alliage eutectique. Par exemple les alliages *cuivre-aluminium* qui forment deux composés définis ont une courbe de solubilité à trois points eutectiques, entre lesquels les points les plus hauts correspondent sensiblement aux combinaisons définies (fig. 85).

Le point correspondant à la solidification du composé défini devrait être un point anguleux maximum. Mais comme ce composé, à sa température de solidification, est toujours quelque peu dissocié, le point anguleux disparaît et fait place à un maximum

arrondi qui ne correspond plus exactement à la composition du composé défini L'effet de la dissociation est d'abaisser les points de solidification apparente et d'accroître la fusibilité mutuelle des composés.

L'attaque des surfaces polies a été produite par un courant électrique en solution ammoniacale. Le grossissement est de 150 diamètres (fig. 86 et 87).

Les deux photographies ci-contre, empruntées à H. Le Chatelier, montrent, l'une des cristallites d'aluminium dans un alliage eutectique d'aluminium et du composé Al^2Cu, l'autre des cristaux de Al^2Cu.

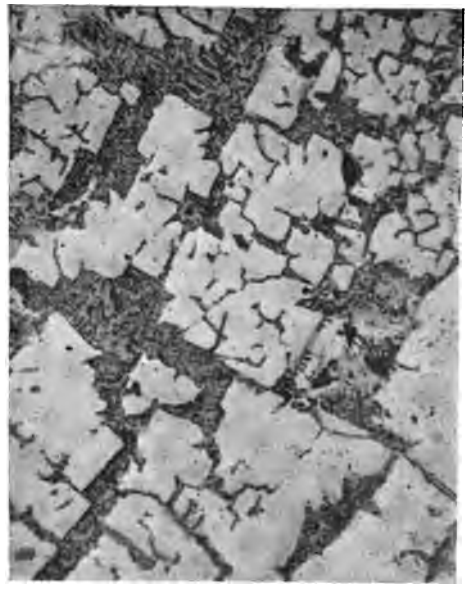

Fig. 87. — Micrographie d'un alliage *cuivre-aluminium ;* cristaux blancs de Al^2Cu ; d'après H. Le Chatelier. Grossissement : 150 diamètres.

c) *Alliages binaires formés de métaux isomorphes.* — Les alliages binaires, formés de métaux isomorphes, se comportent à la solidification, d'une manière toute différente. Si l'on suit le refroidissement des alliages *or-argent* on constate, au point de solidification, que les cristaux déposés ont la même composition que le liquide d'où ils proviennent. Phase solide et phase liquide conservent la même composition pendant toute la durée de la solidification qui s'effectue à température bien déterminée du commencement jusqu'à la fin (fig. 88).

Le point de récalescence n'existe plus ; de même il n'y a plus d'alliage eutectique. Les courbes d'équilibre se réduisent à une ligne AB, déterminée par les points de solidification des divers alliages d'or et d'argent. La même observation s'applique aux alliages *bismuth-antimoine.*

Certains métaux non isomorphes, peuvent donner un composé défini isomorphe avec l'un d'eux. Les observations précédentes permettent de traiter facilement ce cas qui paraît exister dans

les alliages *zinc-cuivre*, *zinc-argent*, *étain-argent*, *cadmium-argent*.

d) *Solidification des alliages de fer et de carbone.* — La solidification des alliages *fer-carbone* est un exemple important de l'application de la loi de solidification des alliages binaires présentant un

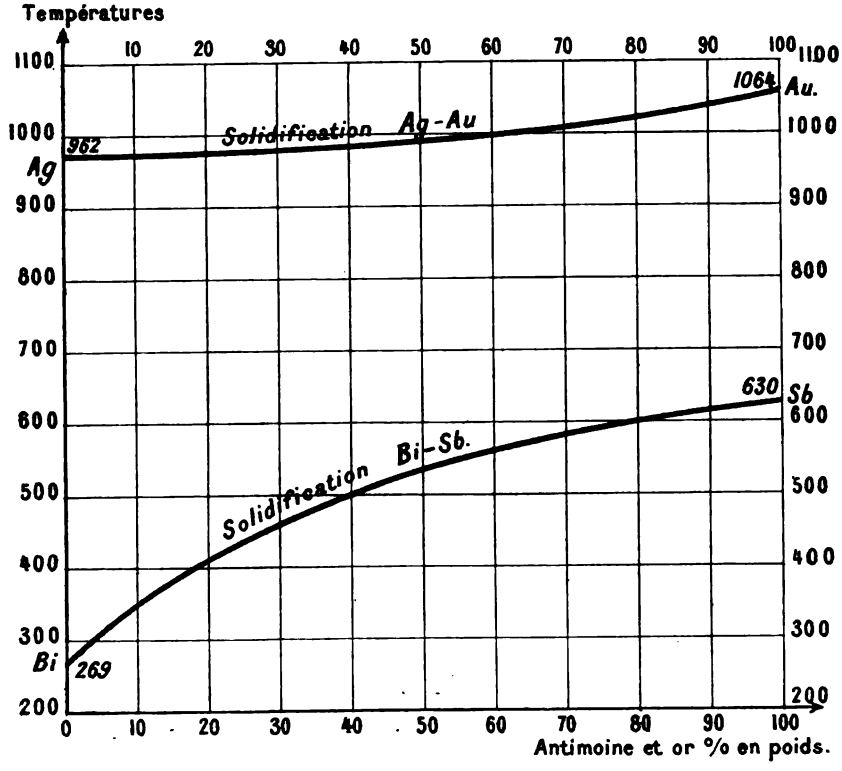

Fig. 88. — Courbes de solidification des alliages *or-argent* et *bismuth-antimoine*.

alliage eutectique et ne donnant pas lieu à des composés définis dans les limites de température considérées.

Quand l'alliage fondu se refroidit, au point de solidification il se produit d'abord, suivant la teneur en carbone soit des paillettes de graphite, soit des cristaux mixtes de fer tenant en solution du carbone. Si l'alliage a une teneur en carbone supérieure à 2 p. 100, on constate, à une température déterminée, inférieure à celle de la solidification et sensiblement la même pour tous les alliages, une récalescence qui correspond à la solidification du conglomérat eutectique

formé de graphite et de cristaux mixtes. L'expérience montre que la récalescence, qui est maxima vers la teneur en carbone de 4 p. 100, diminue quand la teneur en carbone s'abaisse; elle ne se manifeste plus pour les teneurs inférieures à 2 p. 100.

Les températures de solidification qui donnent la courbe d'équi-

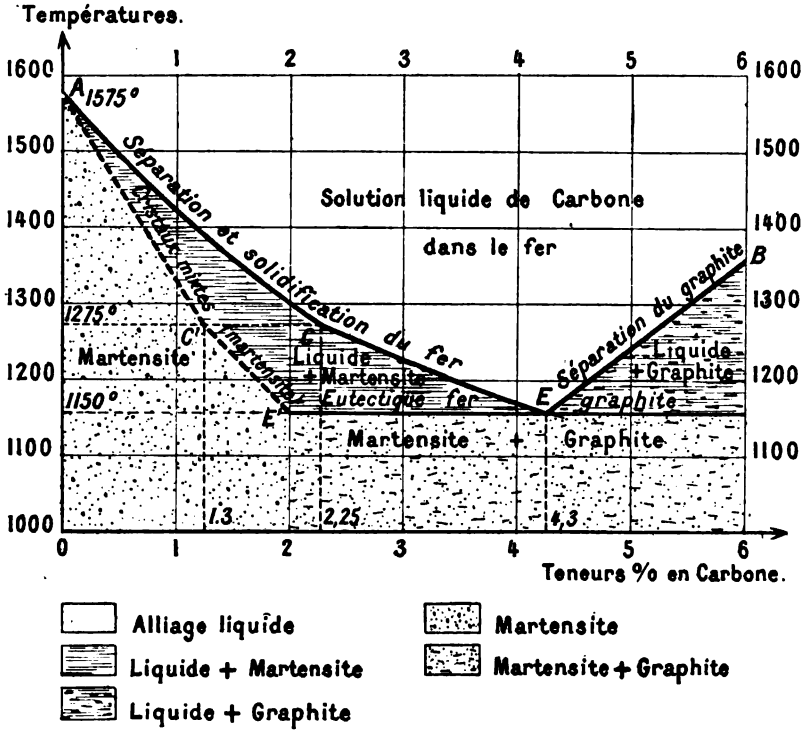

Fig. 89. — Courbes d'équilibre des alliages *fer-carbone* à la solidification.

libre de la phase liquide avec les phases solides sont représentées par des chiffres un peu variables avec les expérimentateurs.

En partant des résultats trouvés par Mannesmann, Osmond, Roberts-Austen, on peut admettre comme chiffres moyens pour les points de solidification :

Teneur en carbone p. 100 .	0	1	2	2,25	3	4	4,3	5,5
Point de solidification. . .	1575	1450	1320	1275	1230	1170	1150	1250

Le point de solidification minimum est à 1 150° et correspond à un alliage eutectique dont la teneur en carbone est de 4,3 p. 100.

A l'aide de ces températures on peut tracer les courbes d'équilibre ACEB (fig. 89). Il semble que pour la teneur 2,25 p. 100 en carbone, correspondant à la température de solidification de 1275°, la courbe présente un point anguleux en C et que, de A en E, elle puisse être représentée par deux lignes droites AC, CE. Ce point anguleux montrerait que la phase solide change brusquement de nature quand la température descend au-dessous de 1 275°. La phase solide qui s'isole au-dessus de cette température serait formée de *martensite*, celle qui s'isole au-dessous et qui n'existe que dans les alliages tenant plus de 1,3 p. 100 de carbone serait formée d'*austénite*. La composition des diverses phases solides est ainsi représentée par la ligne AC′ E′ formée elle-même de deux lignes AC′, C′E′. On peut penser qu'il n'y a pas continuité entre la martensite et l'austénite et que ces deux solutions solides appartiennent à des systèmes cristallins différents.

Les coordonnées importantes du diagramme de la figure 89 sont reproduites ci-après :

Points.	Températures.	Teneurs en carbone p. 100.
E (eutectique)	1 150°	4,3
C	1 275°	2,25
A	1 575°	0
C′	1 275°	1,3
E′	1 150°	2,0

La position des points C′, E′, n'est d'ailleurs pas bien certaine, et tous les cristaux mixtes sont désignés, dans ce qui suit, sous le nom de *martensite*.

Les courbes d'équilibre précédemment tracées permettent de se rendre un compte exact de la constitution des phases solides existant immédiatement après la solidification complète.

1° *Aciers de* 0 *à* 2 *p.* 100 *de carbone.* — L'alliage solidifié contient, à une température légèrement inférieure à celle de la solidification, une seule phase homogène qui est la *martensite* dont la composition dépend de la teneur en carbone de l'alliage. Lorsque la teneur en carbone dépasse 1,3 p. 100, il semble que l'*austénite* se substitue à la martensite.

Voici une photographie d'un acier, trempé à 1100° dans un mélange réfrigérant à — 12°, montrant des cristallites de martensite au milieu d'austénite (fig. 90).

2° *Alliages de 2 à 4,3 p. 100 de carbone.* — L'alliage solidifié est formé par un squelette de cristaux mixtes pris dans un remplissage du conglomérat eutectique. Celui-ci, après sa solidification, résulte lui-même d'un mélange intime de cristaux mixtes et de graphite, et l'alliage solidifié est ainsi constitué par deux phases solides coexistantes, le graphite et la martensite (en réalité austénite) dont la composition est représentée par le point E′ (2 p. 100 de carbone) (fig. 89).

Fig. 90. — Micrographie d'un acier à 2 p. 100 de carbone, trempé à 1 100° dans un mélange réfrigérant à — 12°. Martensite (en forme de V) et austénite (fond). Grossissement de 150 diamètres.

3° *Alliages à plus de 4,3 p. 100 de carbone.* — Le refroidissement de l'alliage fondu donne lieu à l'isolement de cristaux de graphite, et l'alliage solidifié est formé par un squelette de graphite avec remplissage du conglomérat eutectique. Il y a ainsi deux phases solides, le graphite et la martensite (austénite), dont la composition est représentée par le point E′ comme dans le cas précédent.

Il est à remarquer qu'il s'agit d'alliages à l'état d'équilibre stable, dont la solidification s'effectue lentement. Si l'on refroidit brusquement la fonte liquide, comme cela a lieu dans la coulée en coquille, le graphite n'a pas le temps de s'isoler entièrement et le carbone reste partiellement dissous dans les cristaux mixtes de martensite.

D'après ce qui précède, on voit que, dans le passage de l'état liquide à l'état solide, la fonte présente trois variances successives :

1° La *phase liquide* unique existant *avant le commencement de la solidification* et formée des deux constituants fer et carbone, donne lieu à un système divariant. La température et la composition du liquide sont indépendantes.

2° *Pendant la séparation du graphite*, les deux phases *fonte liquide*

et *graphite* constituent un système monovariant. La composition du liquide est déterminée à chaque température; c'est une solution saturée de carbone dans le fer.

3° *A la solidification de l'alliage eutectique*, c'est-à-dire à la température de 1150°, le système comprend trois phases : *fonte liquide, graphite, martensite;* c'est par suite un système invariant. La composition de la fonte liquide (4,3 p. 100 de carbone), celle de la solution solide ou martensite (2 p. 100 de carbone) et la température (1150°), restent invariables aussi longtemps qu'une des trois phases n'a pas disparu. La perte de chaleur fait d'ailleurs bientôt disparaître la phase liquide et le système redevient monovariant. Le point invariant correspond en effet à un système à l'état d'équilibre instable dont la transformation peut être produite par la plus petite variation de température.

4° Transformations des alliages solides.—*Point de récalescence.*— Dans les alliages solides comme dans les alliages liquides le nombre des phases augmente généralement quand la température s'abaisse. Une phase unique peut se dédoubler en deux phases conjuguées; mais le plus souvent les nouvelles phases résultent de la formation de composés définis tels qu'en présentent les alliages *cuivre-antimoine, cuivre-étain, cuivre-aluminium, fer-carbone.* Dissous à haute température ces composés prennent naissance au refroidissement, et la phase homogène des cristaux mixtes laisse en quelque sorte cristalliser au milieu d'elle une nouvelle phase constituée par le nouveau composé.

C'est là un fait très important dans la métallurgie de l'acier. Qu'il s'agisse d'aciers au carbone ou d'aciers spéciaux, tous accusent un *point de récalescence,* un *point critique* qui correspond en général à un changement complet dans les propriétés du métal. La température à laquelle il se manifeste dépend essentiellement de la nature et de la proportion des métaux qui entrent en jeu ; voisin de 700° pour les aciers au carbone, il descend à la température ordinaire et même bien au-dessous de zéro pour certains aciers à forte teneur en manganèse ou en nickel.

Transformations des aciers au carbone. — Sans entrer dans le

détail des points critiques des différents aciers, il est intéressant d'indiquer ici les transformations des aciers au carbone qui ont été particulièrement étudiées, et d'où l'on a déduit des résultats d'importance pratique parfois considérable. D'après ce qui a été dit précédemment, à propos du passage de l'état liquide à l'état solide, il y a lieu de distinguer deux séries d'aciers au carbone; ceux dont la teneur dépasse 2 p. 100 tiennent, après la solidification, des paillettes de graphite, tandis qu'une phase unique, constituée par la martensite, se rencontre dans les aciers ordinaires à moins de 2 p. 100 de carbone, aussitôt après leur solidification.

Fig. 91. — Micrographie d'un acier à 0,35 p. 100 de carbone trempé à 800° dans l'eau. Ferrite (plages), martensite (fond). Grossissement de 150 diamètres.

Quand on examine un acier, très brusquement refroidi, on constate au microscope que son état structural correspond bien à une phase unique homogène, la *martensite*, de composition variable suivant la teneur des aciers en carbone.

Après refroidissement lent du même acier, la structure se présente d'une manière tout à fait différente. Des grossissements de 80 à 100 diamètres montrent, suivant les aciers examinés, des cristaux englobés soit dans une masse, soit dans un lacis d'apparence homogène qui semblent d'abord constitués par une seule phase. Si l'acier tient plus de 0,9 p. 100 de carbone, les cristaux sont formés par de la *cémentite*, dans le cas contraire ils sont formés de fer qu'on désigne sous le nom de *ferrite*.

La photographie ci-dessus (fig. 91) montre un acier à 0,35 p. 100 de carbone trempé à 800° dans l'eau. A la température de 800°, une partie de la ferrite doit déjà être isolée, et c'est ce qu'on constate sur la photographie qui montre quelques cristallites de ferrite englobées dans la masse de la martensite.

Il est possible d'isoler la cémentite par des dissolvants convenables

et l'analyse montre que c'est là un composé bien défini, correspondant à la formule Fe^3C et tenant 6,6 p. 100 de carbone. Ce corps, qui n'existait pas dans la phase homogène stable à haute température après la solidification de l'acier, s'est donc formé pendant le refroidissement. L'expérience établit que, dans les aciers à 2 p. 100 de carbone, il apparaît dès la température de 1100°. Sa température de formation s'abaisse quand la teneur en carbone décroît; elle est inférieure à 700° pour l'acier à 0,9 p. 100 de carbone.

Fig. 92. — Micrographie d'un acier à 0,37 p. 100 de carbone. Ferrite (grise), perlite (noire). Grossissement de 150 diamètres.

Quant à la masse qui englobe les cristaux et qu'on désigne sous le non de *perlite*, le grossissement poussé à 300 diamètres la résout en une multitude de petites lamelles alternées disposées parallèlement, les unes d'apparence identique à la cémentite, les autres tout à fait assimilables à la ferrite. La *perlite*, ainsi résolue en deux phases solides, présente tous les caractères des conglomérats eutectiques qui se forment dans la solidification des alliages, et il semble qu'on puisse l'assimiler à un *alliage eutectique* correspondant aux solutions solides dont les constituants seraient la *ferrite* et la *cémentite*.

Fig. 93. — Micrographie d'un acier à 1 p. 100 de carbone. Perlite. Grossissement de 220 diamètres.

La première photographie (fig. 92), montre un acier au carbone à 0,370 p. 100 de carbone lentement refroidi. Les grandes

plages blanches sont de la ferrite, les régions noires sont constituées par de la perlite.

La seconde (fig. 93) montre un acier à 1 p. 100 de carbone lentement refroidi qui est presque exclusivement composé de perlite. Au grossissement de 220 diamètres, la perlite est résolue en ses deux phases

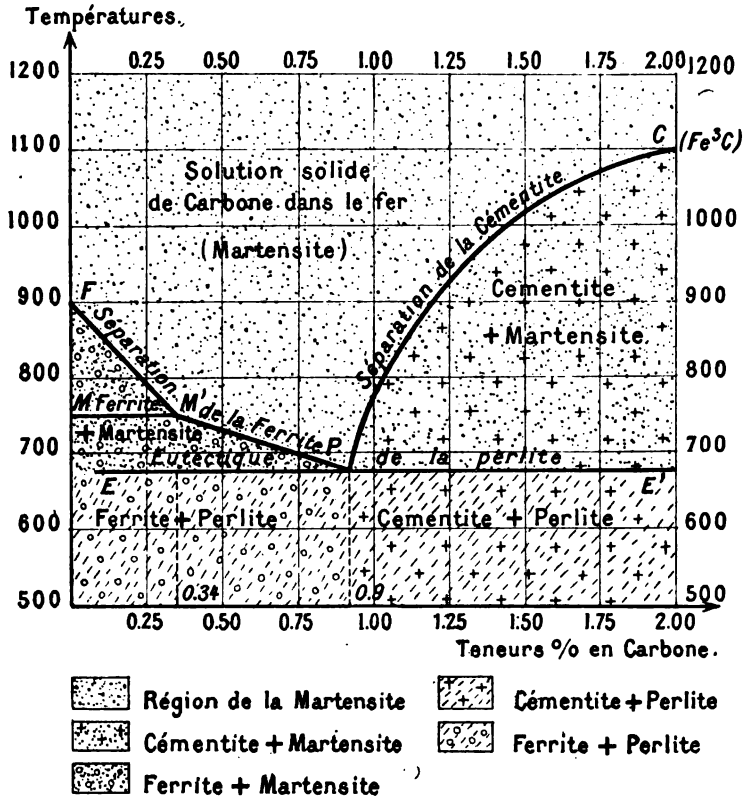

Fig. 94. — Courbes d'équilibre des phases solides des aciers au carbone.

qui sont l'une la ferrite (parties blanches), l'autre la cémentite (parties noires).

Les observations pyrométriques permettant de tracer les courbes d'équilibre entre les différentes phases solides au refroidissement viennent confirmer cette hypothèse. La récalescence qui se produit un peu au-dessous de 700° correspond au dédoublement de l'alliage eutectique en deux phases, et l'acier à 0,9 p. 100 de carbone qui, au refroidissement, passe sans transition de l'état de solution homogène

à l'état de perlite est précisément l'alliage eutectique correspondant. On constate d'ailleurs au microscope que si l'acier tient moins de 0,9 p. 100 de carbone, il est formé de ferrite et de perlite, tandis que si sa teneur est supérieure à 0,9 p. 100 on ne voit plus que cémentite et perlite. La température de dédoublement de l'alliage eutectique est d'environ 675°.

On a déterminé pour les aciers à différentes teneurs en carbone les températures auxquelles commencent à s'isoler la ferrite et la cémentite. Les points qui en résultent sur le diagramme établi en prenant comme abscisses les teneurs pour cent en carbone et pour ordonnées les températures, sont situés sur des courbes qui présentent la plus grande ressemblance avec celles obtenues dans le passage de l'état liquide à l'état solide (fig. 94). La transformation qui s'effectue dans l'acier solide est donc tout à fait du même ordre que le changement dû à la solidification.

Sur le diagramme la ligne FM'P correspond à la séparation de la ferrite et la ligne PC à la séparation de la cémentite. Le point P est le point eutectique, et les températures de récalescence des divers aciers sont déterminés par la ligne eutectique EE'. Quant à la ligne MM' elle donne les points correspondant à la transformation inférieure du fer; fer α au-dessous de MM', fer β au-dessus. L'ensemble de ces courbes d'équilibre entre les diverses phases solides divise le diagramme en un certain nombre de régions dont tous les points correspondent aux mêmes phases. On vérifie facilement la correspondance des régions et des phases indiquées ci-dessous :

Région au-dessus de FM'PC	martensite (ou austénite) ;
Région FM'PE	ferrite et martensite ;
Région CPE'.	cémentite et martensite ;
Région au-dessous de EPE'	perlite avec cémentite ou ferrite ;

Enfin la région FM' PE se divise elle-même en deux parties; dans l'une, MM' PE, le fer est à l'état α; dans l'autre, FM'M, il appartient à la variété allotropique β.

Telles sont les principales transformations que subissent les aciers au carbone dans leur refroidissement. Si l'on rapproche les diagrammes des figures 89 et 94 on obtient l'ensemble des courbes qui définissent les états d'équilibre entre les diverses phases liquides ou solides des aciers au carbone.

Le phénomène de la récalescence des aciers n'est pas en réalité un phénomène simple. H. Le Chatelier a montré qu'il présentait une succession de deux phénomènes distincts. A l'échauffement, il se produit dans les aciers, au moment de la récalescence, une contraction brusque suivie d'une dilatation égale dont la valeur atteint 0,1 p. 100 avec les aciers à 0,9 p. 100 de carbone. Il y a ainsi une double transformation s'effectuant à la température de la récalescence entre la perlite et la martensite ; la phase intermédiaire est la *troostite* dont la présence a été déjà depuis longtemps signalée par Osmond dans certains aciers. A l'échauffement, la perlite se transforme en troostite qui presque immédiatement se change à son tour en martensite.

Un acier qui se refroidit présente par suite plusieurs variances successives. D'abord divariant quand il est formé par la phase unique martensite, il ne donne aucune relation entre la température et la composition de la martensite ; la composition de la martensite est donc indépendante de la température.

S'il s'agit d'un acier dur, la phase unique se dédouble, au refroidissement, en cémentite et solution solide ; le système est monovariant. La composition de la solution solide (martensite, austénite ou troostite) est bien déterminée pour chaque température : c'est une solution solide saturée.

A la température de récalescence, vers 675°, on a en présence trois phases solides : ferrite, cémentite, solution solide et le système est invariant. La composition de la solution solide, 0,9 p. 100 de carbone, et la température restent invariables aussi longtemps que l'une des trois phases n'a pas disparu.

Au-dessous de la récalescence, il n'y a plus que deux phases, ferrite et cémentite. Le système redevient monovariant. La température peut varier sans modifier l'état du système qui se conserve jusqu'à la température ordinaire et y est absolument stable.

C. — Transformations des alliages ternaires

1° Variances des alliages ternaires. — D'après la loi des phases, les alliages ternaires formés de trois constituants peuvent, à pression constante, être formés par une, deux, trois ou quatre phases.

L'application de la même loi donne immédiatement quelques propriétés des systèmes en équilibre.

On n'examine ici que le cas particulier de trois constituants non isomorphes, ne donnant entre eux aucun composé défini, et insolubles l'un dans l'autre à l'état solide.

a) Quand l'alliage est formé de 4 phases, il constitue un *système invariant*. Les 4 phases peuvent être : 1 phase liquide et 3 phases solides formées chacune par un des métaux constituants. Un tel système ne peut exister qu'à une température déterminée, avec une composition de la phase liquide également bien déterminée, il est représenté par un point invariant.

Le plus petit abaissement de la température provoque une transformation qui a pour effet de faire disparaître la phase liquide. Une très légère élévation de température amène au contraire la fusion complète d'une des phases solides.

b) Quand les 3 métaux sont répartis en 3 phases distinctes, le système est *monovariant*. Tel est le cas par exemple pour le système comprenant 1 phase liquide et 2 phases solides, ces dernières formées chacune par un métal constituant. La composition de la phase liquide est seulement fonction de la température et, quand celle-ci est fixée, les concentrations des constituants dans la phase liquide sont bien déterminées.

Il n'y a qu'une seule variable indépendante, et il suffit de lui donner une valeur pour déterminer en même temps tous les autres facteurs de l'équilibre, c'est-à-dire la concentration de chaque constituant dans les diverses phases.

Si les 3 phases coexistantes sont liquides, elles donnent lieu à 3 *phases conjuguées*.

c) Le système à 2 phases est *divariant*. Il renferme deux variables arbitraires et il n'est pas défini quand on fixe seulement la température. On peut donc faire varier simultanément et arbitrairement deux des facteurs de l'équilibre, par exemple la température et le rapport des concentrations de deux constituants d'une phase, sans que le système soit mis hors d'équilibre.

d) Composé d'une seule phase, le système est *trivariant*. Trois facteurs de l'équilibre peuvent varier arbitrairement et simultanément sans que le système cesse d'être à l'état d'équilibre.

2° Transformations des alliages ternaires liquides. — La composition chimique centésimale d'un alliage de trois métaux *a*, *b*, *c*, formant une phase unique homogène, peut être figurée par un point pris à l'intérieur d'un triangle équilatéral. Les perpendiculaires abaissées de ce point sur les côtés, dont la somme est constante et égale à la hauteur du triangle, représentent la concentration de chaque métal dans l'alliage considéré. Si l'on prend égale à 100 la hauteur du triangle, les longueurs des perpendiculaires correspondent aux teneurs pour cent en chacun des métaux constituants.

Soit MNP le triangle équilatéral, H le point figurant l'alliage. Les trois perpendiculaires HI, HJ, HK aux côtés du triangle figurent respectivement les teneurs pour cent de l'alliage H en métal *a*, en métal *b* et en métal *c* (fig. 95).

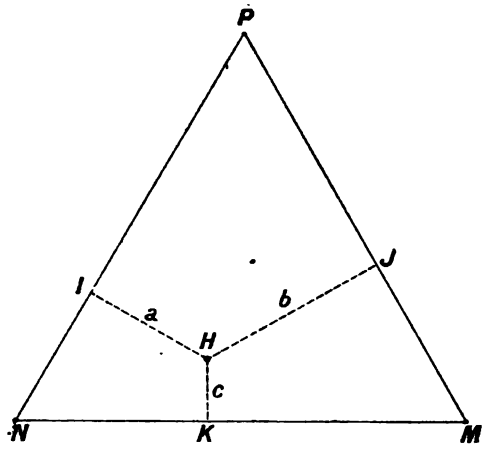

Fig. 95. — Représentation d'un alliage ternaire en coordonnées triaxiales.

Cette représentation ne s'applique qu'à une température définie. A une température supérieure de *t*° à celle pour laquelle est établi le diagramme, l'alliage homogène est représenté par un point H′, sur une perpendiculaire élevée au plan du triangle au point H, dont la longueur est égale à *t*. Il faut donc en réalité établir autant de diagrammes plans qu'on veut considérer de températures différentes. Superposés par ordre de températures croissantes, ces diagrammes donnent dans l'espace la représentation des phénomènes, quand on fait varier la température et la concentration des métaux constituants.

Pour se rendre compte des variations qui peuvent affecter le système formé par les trois métaux considérés, on peut examiner ce qui se passe quand, au métal *a*, fondu seul, on ajoute des quantités successivement croissantes d'abord du métal *b*, ensuite du métal *c*.

La phase unique homogène, formée à l'origine d'une solution du métal *b* dans le métal *a*, peut se dédoubler dans certaines conditions

en deux phases liquides conjuguées : solution du métal *b* dans le métal *a*, et solution du métal *a* dans le métal *b*. Les additions croissantes de métal *c* provoquent un nouveau dédoublement et on se trouve alors en présence de trois phases liquides coexistantes : l'une, A, solution des métaux *b* et *c* dans le métal *a* ; la seconde, B, solution des métaux *c* et *a* dans le métal *b* ; enfin la troisième, C, solution des métaux *b* et *a* dans le métal *c*.

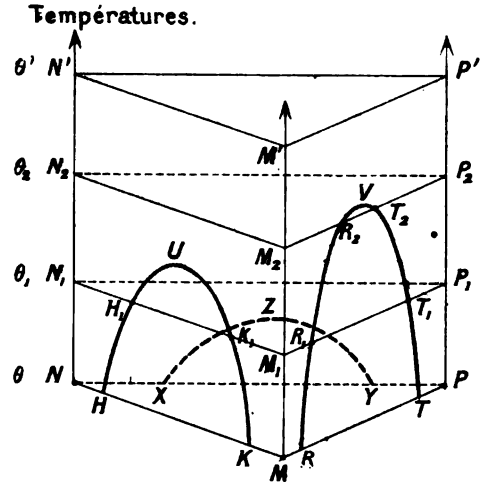

Fig. 96. — Perspective de la représentation triaxiale dans l'espace d'un alliage ternaire.

Le système liquide formé par trois métaux peut ainsi présenter une seule phase, deux phases ou trois phases coexistantes et il est possible de déterminer les conditions de température et de concentration dans lesquelles le système en équilibre est constitué par une, deux ou trois phases.

Si l'on considère un prisme droit (fig. 96) ayant pour base le triangle MNP, figuré en perspective, et correspondant au diagramme de la température θ, les triangles correspondant aux températures θ_1, θ_2, etc., sont des sections droites $M_1N_1P_1$, $M_2N_2P_2$.

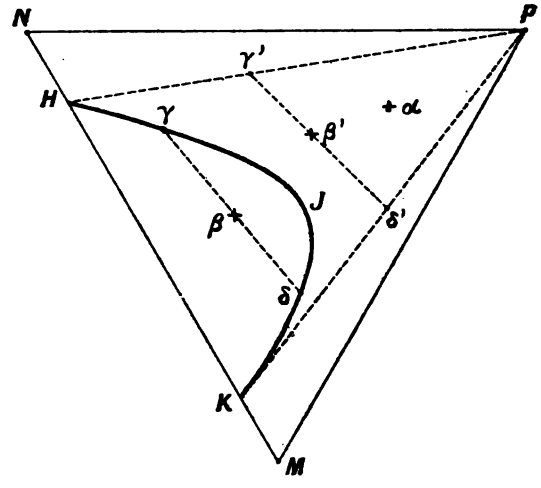

Fig. 97. — Courbe des phases conjuguées après l'addition du troisième métal.

Les points représentatifs de tous les alliages binaires où entrent seulement deux des métaux *a*, *b*, *c* sont sur les faces du prisme ; les

alliages *ab* sur la face MM′ NN′, les alliages *bc* sur la face NN′ PP′, les alliages *ca* sur la face PP′ MM′. Sur chaque face on peut tracer la courbe critique des alliages binaires correspondants, et l'on obtient les courbes HUK, RVT, XZY.

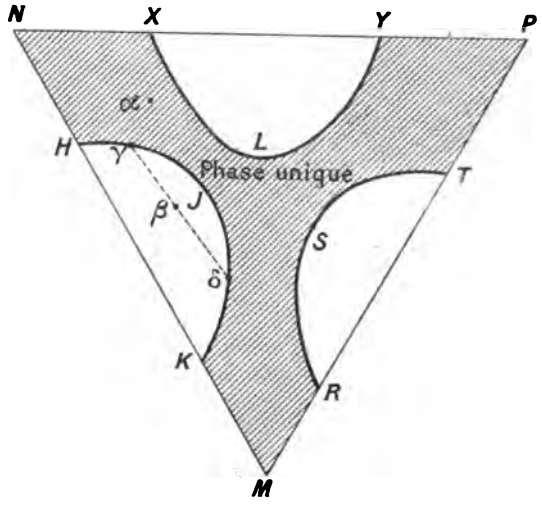

Fig. 98. — Courbes critiques d'un alliage ternaire à la température θ (voir fig. 96).

A la température θ, les alliages binaires *a b* donnent deux phases conjuguées représentées par les points H et K (fig. 96 et 97). Si l'addition d'un troisième métal *c* ne changeait pas la solubilité mutuelle relative des métaux *a* et *b*, les phases conjuguées obtenues avec des additions croissantes de métal *c* seraient représentées par des points respectivement situés sur des lignes droites HP, KP (fig. 97), car pour tous les alliages ternaires représentés par les points de la droite HP par exemple, le rapport des concentrations des métaux *a* et *b* est constant. Un alliage représenté par le point β′ donnerait alors deux phases conjuguées, représentées par les points γ′ et δ′ sur une droite passant par le point β′.

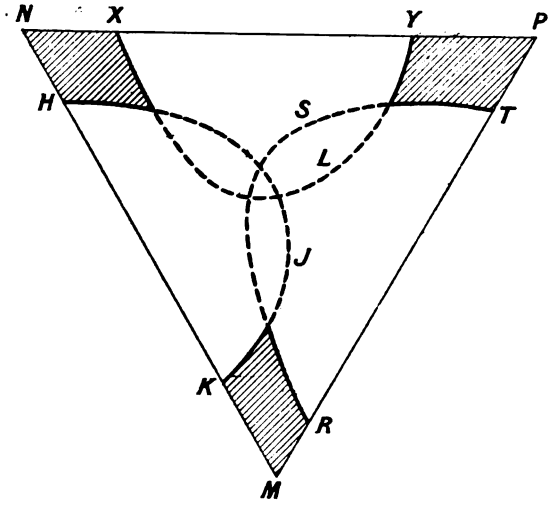

Fig. 99. — Autre forme des courbes critiques d'un alliage ternaire à la température θ.

Mais l'addition du métal *c* à l'alliage binaire *ab* change les solubilités mutuelles relatives des métaux de l'alliage binaire ; quelquefois ces solubilités diminuent, le plus souvent elles augmentent. Si l'on considère seulement ce dernier cas, à la température θ, les phases conjuguées, au lieu de se trouver sur les droites HP, KP sont représentées par des points situés sur une courbe HJK. A l'alliage dont la composition est représentée par le point β, correspondront alors deux phases conjuguées γ et δ, sur une droite passant par le point β. Un alliage représenté par le point α en dehors de la courbe HJK donne seulement une phase unique homogène.

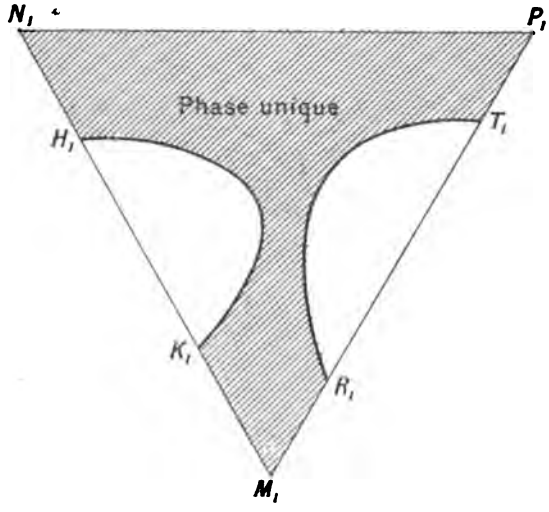

Fig. 100. — Courbes critiques d'un alliage ternaire à la température θ_1 (voir fig. 96).

Les alliages binaires *bc* et *ca* donnent lieu aux mêmes observations, et finalement l'on voit que dans le plan MNP, correspondant à la température θ, on peut avoir trois courbes HJK, RST, XLY, qui, suivant l'influence relative du troisième métal sur la solubilité mutuelle des deux autres

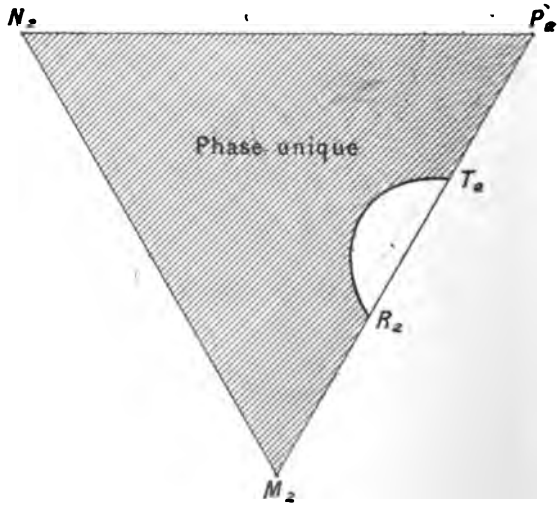

Fig. 101. — Courbes critiques d'un alliage ternaire à la température θ_2 (voir fig. 96).

métaux, pourront être disposées comme dans la figure 98, ou bien comme dans la figure 99. Dans l'un et l'autre cas, les alliages dont la composition correspond à un point du triangle en dehors des trois courbes, donnent à la température θ, une phase unique homogène. Les points situés à l'intérieur des courbes correspondent au contraire à deux ou à trois phases conjuguées.

Aux températures θ_1 et θ_2 (fig. 100 et 101) la surface comprise à l'intérieur des courbes d'équilibre est beaucoup moins grande et la phase unique homogène peut être beaucoup plus facilement obtenue.

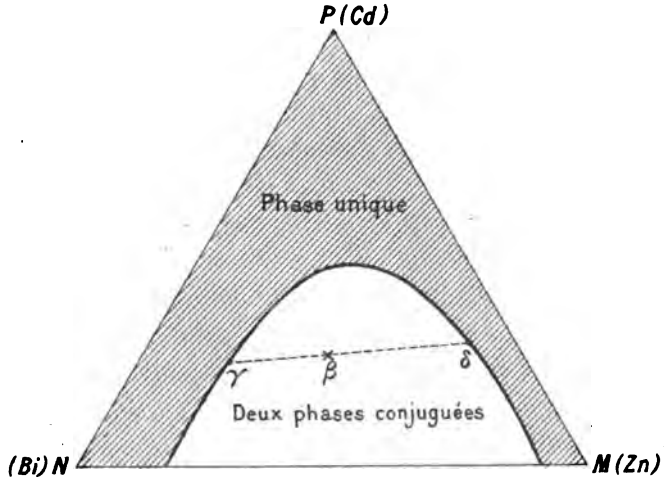

Fig. 102. — Courbe d'équilibre d'un alliage *zinc-bismuth-cadmium*, à la température de 600°, d'après Alder Wright.

A une température suffisamment élevée, tous les alliages ternaires considérés ne donnent même lieu qu'à une seule phase homogène, mais celle-ci est susceptible de se dédoubler ou de se diviser en trois phases quand la température s'abaisse suffisamment.

L'ensemble des courbes telles que HJK, à diverses températures, détermine donc, à l'intérieur du prisme des surfaces dont les traces sur les faces du prisme sont les courbes critiques HUK, RVT, XZY (fig. 96). Tout alliage dont la composition et la température déterminent un point situé en dehors de ces surfaces est constitué par une phase unique homogène; au contraire tout alliage dont le point représentatif ne se trouve pas dans ces conditions est constitué par deux ou par trois phases juxtaposées.

On peut citer comme exemple les résultats des expériences d'Alder Wright sur les alliages de bismuth, zinc et cadmium. La courbe de la figure 102, correspondant à la température de 600°, montre que suivant les proportions relatives des trois métaux on peut obtenir soit des alliages homogènes, soit des systèmes dédoublés en deux phases conjuguées.

Qu'il s'agisse d'alliages binaires ou ternaires, dans les limites de températures où il ne se forme pas de composés définis, le système est en général d'autant plus simple que la température est plus élevée. Un alliage homogène à haute température peut se transformer par refroidissement, tout en restant liquide, en système à plusieurs phases, et le défaut d'homogénéité qui en résulte suffit, dans certains cas, à expliquer les mécomptes obtenus dans la coulée de certains bronzes et aussi dans celle de certains aciers spéciaux.

3° Passage de l'état liquide a l'état solide. — Les alliages ternaires, à trois constituants, peuvent donner lieu, pendant la solidification, à des systèmes trivariants, divariants, monovariants et invariants.

Le cas le plus simple à examiner correspond à un alliage dont les métaux constituants satisfont aux conditions suivantes :

a) Les constituants fondus sont miscibles en toutes proportions ;

b) Les constituants sont sensiblement insolubles les uns dans les autres à l'état solide ; ils ne forment pas de solutions solides ;

c) Ils ne donnent ni composé binaire, ni composé ternaire.

Ces conditions sont réalisées par les alliages triples *plomb-bismuth-étain* qui ont été étudiés par G. Charpy. On peut se rendre compte des transformations produites par le refroidissement, au voisinage du point de solidification, en étudiant les courbes de refroidissement obtenues par des observations pyrométriques sur un alliage ternaire, et les comparant avec celles obtenues sur les alliages binaires et sur les métaux purs.

Les courbes de la figure 103 correspondent à la solidification du *bismuth* pur, d'un alliage binaire *bismuth-plomb* et d'un alliage ternaire *plomb-bismuth-étain*.

Le *bismuth pur* donne la courbe M, qui montre, à la température de solidification du bismuth (269°), un palier A*a* dont la longueur dépend de la masse du métal.

L'alliage binaire *plomb-bismuth*, à 81 p. 100 de bismuth et 19 p. 100 de plomb, donne d'abord sur la courbe M_1 un point anguleux A_1 vers la température de 225°. Ce point correspond à la formation des premiers cristaux solides dans l'alliage fondu. A 127° un palier thermique correspond à la solidification d'un alliage *bismuth-plomb*.

L'alliage ternaire *bismuth - plomb - étain* contenant 74,5 p. 100 de bismuth, 21 p. 100 de plomb et 5,5 p. 100 d'étain montre, sur la courbe M_2, un premier point anguleux A_2, à la température de 175°, qui indique le commencement de la cristallisation. Un second point anguleux B_2, qui se manifeste à la température de 125°, correspond au commencement de la solidification de l'alliage *plomb-bismuth*. Enfin le palier horizontal C_2c_2, au-dessous duquel l'alliage est entièrement solidifié, indique la solidification de l'alliage eutectique ternaire *bismuth-plomb-étain* qui se fait à 96°.

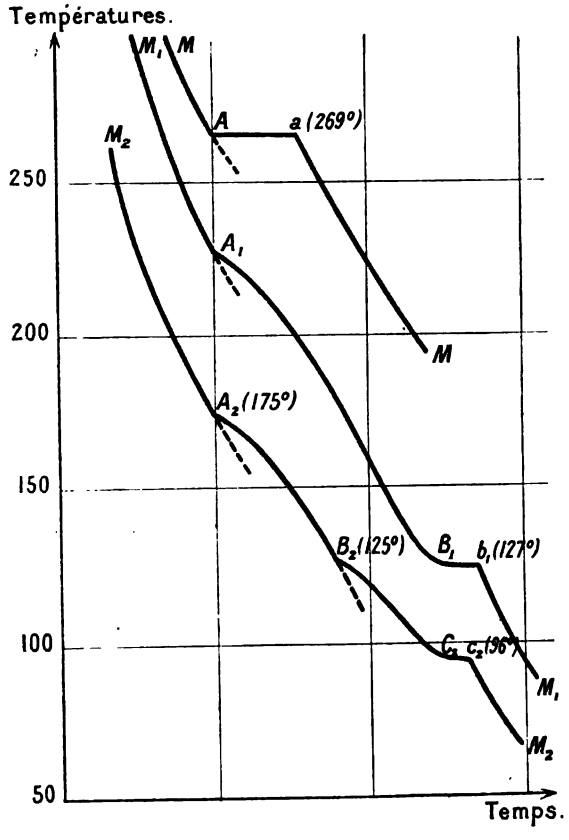

Fig. 103. — Courbes de refroidissement : d'un métal seul (M) ; d'un alliage binaire (M_1) ; d'un alliage ternaire (M_2).

Dans un alliage binaire, les courbes d'équilibre entre la phase liquide et les phases solides s'obtiennent expérimentalement en déterminant les températures auxquelles se forment les premiers cristaux pour un grand nombre d'alliages de compositions différentes. Au lieu de courbes d'équilibre, on obtient, avec les alliages ternaires dont la composition est représentée sur un diagramme triaxial,

des surfaces d'équilibre pour les transformations du système.

Ces surfaces sont représentées par leurs courbes de niveau projetées horizontalement (courbes isothermiques) et la figure 104 correspond à l'alliage triple *bismuth-plomb-étain*. On remarque immédiatement trois nappes distinctes qui se coupent suivant les lignes EE_1, EE_2, EE_3.

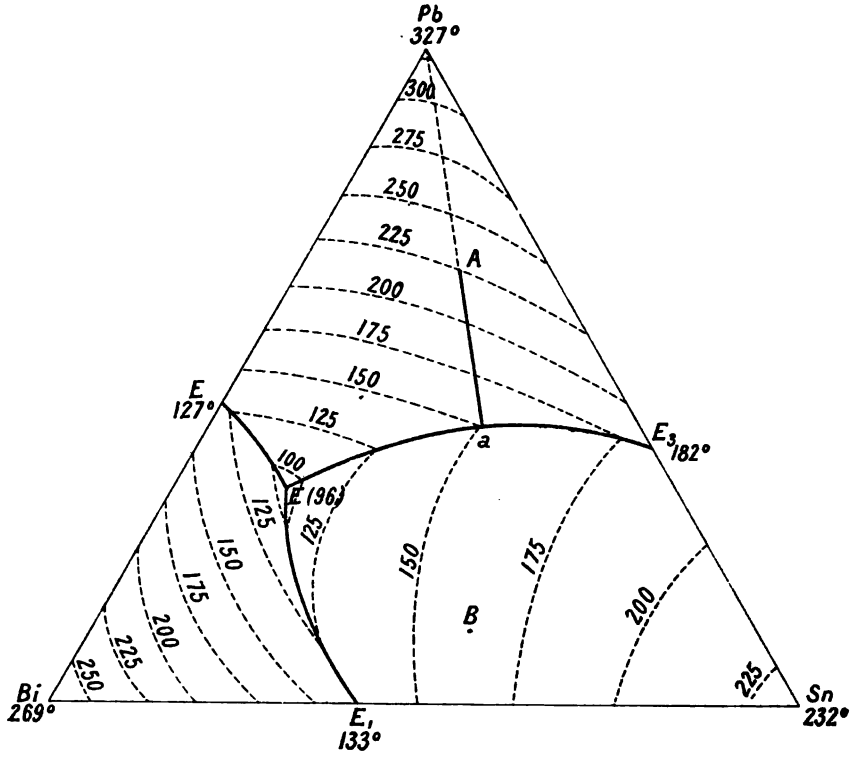

Fig. 104. — Surfaces des points de solidification des alliages ternaires *plomb-bismuth-étain* (d'après Charpy).

Le point E_1 correspond à l'alliage eutectique *bismuth-étain*, le point E_2, à 127°, à l'alliage eutectique *bismuth-plomb*, enfin le point E_3, à 182°, à l'alliage eutectique *plomb-étain*.

Pour tout alliage dont la composition est représentée par un point A, au-dessus des courbes E_2E et E_3E, la solidification commence par le dépôt de cristallites de plomb. Tout point B, entre le sommet Sn et les lignes E_1E et E_3E, correspond à un alliage dont la solidification commence par l'étain ; enfin dans l'angle gauche du triangle les alliages laissent d'abord déposer des cristallites de bismuth.

Le diagramme de la figure 104 permet de suivre les transformations successives d'un alliage A par exemple, au moment de sa solidification qui commence à 225°. L'alliage fondu est d'abord chauffé à 300°, puis on le laisse refroidir lentement. A 225° commencent à se déposer les premiers cristaux de plomb, et le système, primitivement composé d'une seule phase liquide, est, à ce moment, formé d'une phase solide (plomb) et d'une phase liquide (alliage ternaire). A mesure

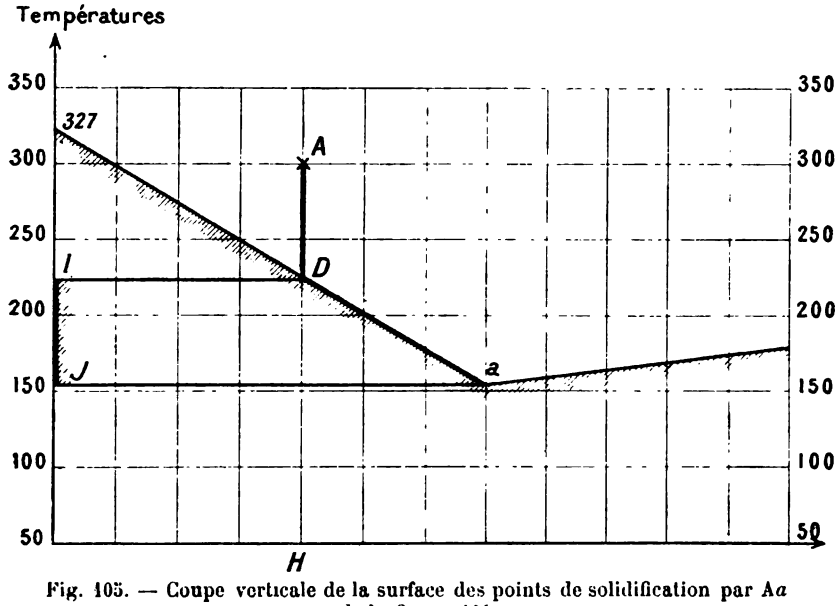

Fig. 105. — Coupe verticale de la surface des points de solidification par A*a* de la figure 104.

que le refroidissement continue, la quantité du plomb solidifié augmente, et la phase liquide s'appauvrit en ce métal.

Le point correspondant à la phase liquide va donc se déplacer ; mais comme le rapport des concentrations du bismuth et de l'étain reste invariable, les points successifs donnant la composition de cette phase au refroidissement se déplacent sur la ligne droite A*a* dont le prolongement passe par le sommet P*b*. Les températures correspondantes sont définies par l'intersection du plan vertical A*a* avec la surface des points de solidification. La figure 105 montre la coupe de la surface des points de solidification par le plan vertical A*a*. L'alliage A reste à l'état de phase unique, du point A au point D, intersection de la verticale du point A avec la surface de solidifica-

tion. Au point D il y a dédoublement en une phase liquide et une phase solide. Les états successifs de la phase solide sont représentés par la verticale IJ (plomb pur), ceux de la phase liquide par la ligne D*a*.

La température continuant à baisser au-dessous du point *a*, de nouveaux cristaux se déposent, ils sont alors formés les uns de plomb, les autres d'étain. La phase liquide s'appauvrit ainsi à la fois en plomb et en étain et elle s'enrichit en bismuth. Ses états successifs sont représentés par la ligne *a*E (fig. 104). Au point E, correspondant à la température de 96°, la phase liquide se solidifie en un *alliage eutectique ternaire* composé de plomb, d'étain et de bismuth.

Fig. 106. — Micrographie d'un alliage *plomb-étain-bismuth*. Pb : 21 0,0 ; — Sn : 5,5 0,0 : — Bi : 74 0,0. — D'après Charpy.

1° Tables de bismuth en blanc. — 2° Fragments de bismuth et d'étain entourant les tables de bismuth. — 3° Mélange eutectique noir.

On voit que le système présente plusieurs variances suivant la température à laquelle on le considère. Entre les points A et D (fig. 105) on peut faire varier arbitrairement la température et les concentrations relatives des trois constituants sans altérer l'équilibre du système. Celui-ci est alors trivariant.

Sur la surface de solidification, il n'y a plus que deux variables arbitraires, car la température est fonction des concentrations et le système est divariant.

La ligne *a*E correspond aux systèmes monovariants, car, si l'on prend la concentration d'un constituant comme variable indépendante, les concentrations des autres constituants sont déterminées ainsi que la température.

Enfin au point E, vers la fin de la solidification, on a trois phases solides et une phase encore liquide, soit en tout quatre phases qui cons-

tituent un point invariant. Le système, correspondant à un état d'équilibre instable, ne peut subsister qu'à la température eutectique ; la phase liquide disparaît au plus petit abaissement de la température.

Dès que la solidification est complète, l'alliage ne comprend plus que trois phases formées chacune par un des métaux. Il est monovariant, et on peut faire varier la température sans détruire l'état d'équilibre.

Examiné au microscope l'alliage présente trois séries de plages différentes (fig. 106). Les unes sont formées de cristaux de plomb ; les secondes rappellent l'aspect des alliages eutectiques plomb-étain ; enfin les troisièmes, entourant les précédentes, présentent toutes les propriétés d'un alliage eutectique formé de trois métaux.

Il y a lieu de remarquer que la ligne EE_3 est le lieu des points eutectiques des alliages *plomb-étain* contenant une quantité de bismuth progressivement croissante à partir du point E_3. De même les lignes E_2E et E_1E donnent les points eutectiques des alliages *plomb-bismuth* additionnés d'étain, et des alliages *bismuth-étain* additionnés de plomb. On voit que l'addition d'un troisième métal à un alliage binaire a pour effet d'abaisser le point eutectique de cet alliage.

Enfin le point E, à 96°, est l'alliage à point de fusion minimum, dont la composition centésimale est la suivante :

Plomb	32,0
Bismuth	52,4
Étain	15,6
Total	100,0

Porté à une température supérieure à son point de fusion, cet alliage donne au refroidissement une courbe identique à celle d'un métal unique. Elle descend régulièrement jusqu'à 96° et présente à cette température un palier dont la longueur dépend de la masse de l'alliage. Les trois métaux cristallisent simultanément dans la proportion de l'alliage eutectique, de telle sorte que la phase liquide conserve exactement la même composition du commencement à la fin de la solidification. On peut alors résumer comme suit les transformations d'un alliage ternaire *bismuth-plomb-étain*.

1° *Au-dessus de la surface de solidification.* — La phase liquide constituée par les trois métaux m_1, m_2, m_3, ne subit aucune transfor-

mation du fait des variations de température. Le système liquide est *trivariant*.

2° *Sur la surface de solidification.* — La phase liquide se dédouble en une phase solide et une phase liquide. La phase solide est formée par l'un des métaux m_1, m_2, m_3, suivant que le point représentatif de la composition de l'alliage total est sur la projection de l'une ou l'autre des nappes correspondant aux métaux m_1, m_2, m_3. S'il est en A sur la projection de la nappe correspondant à l'alliage m_1, le métal m_1 est celui qui se dépose.

La composition de la phase liquide varie par suite de la solidification de m_1, mais le rapport des concentrations de m_2 et m_3 reste constant. Les transformations successives de la composition de cette phase s'effectuent suivant la ligne droite A*a*, passant par le point m_1 ; elles ont lieu d'une manière continue, la phase liquide s'appauvrit en métal m_1. Le système est *divariant*.

3° *Sur la ligne* EE_3. — La substance solide qui s'isole comprend deux phases, l'une formée par le métal m_1 l'autre par le métal m_2. Ces deux métaux s'isolent simultanément et cet alliage solide ne subit plus de transformations du fait des variations de la température.

La phase liquide s'enrichit en métal m_3, et les variations de sa composition sont représentées par la ligne eutectique *a*E qui passe par le point E_3. Le système est *monovariant* et il suffit de connaître la température pour pouvoir déterminer toutes les autres conditions de l'équilibre du système.

4° *Au point eutectique E.* — Le système comprend quatre phases dont une liquide ; il est *invariant* et son état d'équilibre est instable. Il ne peut exister que pour une température et des concentrations bien déterminées.

5° *Au-dessous des surfaces de solidification.* — L'alliage eutectique est entièrement solidifié, et le système, comprenant trois phases solides, redevient *monovariant*. Chaque phase solide est formée par un métal constituant de l'alliage.

III. — Alliages hors d'équilibre.

PRODUCTION DES ALLIAGES HORS D'ÉQUILIBRE. TREMPE

La plupart des alliages en usage dans l'industrie sont réversibles dans leurs propriétés généralement utilisées; du moins leurs points de transformation au chauffage et au refroidissement sont assez voisins l'un de l'autre. A une température déterminée correspond pour eux un état d'équilibre stable bien défini, mais cet état d'équilibre ne peut être instantanément atteint, si, brusquement, l'on vient à porter le métal à cette température. Les transformations moléculaires, les transformations allotropiques, les phénomènes de cristallisation, les réactions donnant lieu à des composés définis, ne se produisent pas instantanément, surtout au refroidissement. Pour s'effectuer, ces changements ont besoin d'un temps plus ou moins long, et cela d'autant plus qu'ils s'accomplissent dans un métal solide où la transformation de l'édifice moléculaire ne peut avoir lieu que très lentement.

Si l'on vient à refroidir brusquement un alliage préalablement chauffé à une certaine température où il s'est établi à l'état d'équilibre stable, les phases et les constituants qui caractérisent cet état sont pour ainsi dire figés et immobilisés. L'alliage, revenu à la température ordinaire, conserve par suite les propriétés qu'il avait à haute température, immédiatement avant la trempe; il est *hors d'équilibre*.

Le refroidissement brusque est toujours produit en trempant le métal ou l'alliage dans un bain liquide. De là le nom de *trempe* donné à l'opération qui maintient les alliages hors d'équilibre; les produits ainsi obtenus sont des *métaux trempés* ou des *alliages trempés*. On appelle *température de trempe* la température du système au moment où celui-ci est plongé dans le bain liquide.

La trempe a donc pour effet de fixer plus ou moins complètement, à la température ordinaire, l'état stable à la température de trempe.

Le liquide dans lequel s'effectue la trempe n'est pas toujours à la température ordinaire; quelquefois on trempe certains alliages dans un bain de plomb fondu. L'effet de la trempe peut être fort

différent suivant la température de trempe T, et la température t du liquide trempant, supposée invariable pendant la trempe.

Plusieurs cas sont à distinguer suivant que l'alliage présente ou non des points de transformation entre les températures T et t.

1° *L'alliage ne présente pas de points de transformation entre les températures T et t.* — Quand la température s'abaisse lentement de T à t, les propriétés de l'alliage varient d'une manière continue au refroidissement, mais la variance reste la même. L'alliage trempé conserve finalement un état assez voisin du métal refroidi lentement, et les propriétés physiques et chimiques de ces deux systèmes ne sont pas très éloignées les unes des autres.

2° *L'alliage présente un point de transformation entre les températures T et t.* — L'alliage trempé est, dans ces conditions, généralement très différent de l'alliage lentement refroidi. La variance peut augmenter ou diminuer. Dans tous les cas, une ou plusieurs phases de l'alliage trempé diffèrent des phases de l'alliage non trempé, et les états de ces deux systèmes ne présentent souvent aucune analogie entre eux.

Pour produire des modifications profondes dans les propriétés d'un alliage, il est ainsi nécessaire et suffisant qu'un point de transformation existe à une température intermédiaire entre la température de trempe et celle du liquide trempant. Si le point de transformation existe entre la température du bain trempant et la température ordinaire, l'alliage trempé et l'alliage non trempé subissent au refroidissement la même transformation en passant par ce point critique.

De là l'importance de la détermination des points de transformation dans le traitement calorifique des alliages, en particulier dans le traitement des aciers.

Le système hors d'équilibre que forme un alliage trempé peut être ramené à l'état d'équilibre par la suppression des résistances passives qui empêchent sa transformation. Un réchauffage modéré, qui donne un peu de liberté aux molécules solides, permet à celles-ci de se déplacer et de se rapprocher de l'état d'équilibre qui subsisterait sur l'alliage non trempé.

Le métal trempé a d'ailleurs une propension naturelle à revenir à

l'état d'équilibre et la transformation correspondant à un point critique, supprimée par la trempe, tend à s'effectuer avec une vitesse plus ou moins grande. La trempe s'atténue.

Le temps nécessaire pour ce changement dépend surtout de la température de l'alliage et de l'état d'avancement de la transformation. La vitesse du changement, relativement grande aussitôt après la trempe, diminue et devient nulle au bout d'un certain temps, quand la température du métal reste assez éloignée de celle du point critique.

Par exemple, les aciers au carbone trempés qu'on soumet à un *revenu* à la température de 200°, éprouvent des changements considérables pendant les premières minutes. La résistance électrique, la dureté, la fragilité diminuent. Au bout de quelques heures l'état stable est atteint. Un nouveau *revenu* à la température de 300° accentue la transformation qui tend vers une nouvelle limite.

A mesure que la température du revenu se rapproche de la température critique, qui est de 675° environ pour les aciers au carbone, la transformation est beaucoup plus rapide et beaucoup plus profonde ; tel est le cas pour les températures supérieures à 400°. Un *recuit* suffisamment prolongé peut même rendre la transformation à peu près complète, et, sans que la température critique soit atteinte, l'état d'équilibre stable s'établit dans le métal recuit. Dans ces conditions, pour faire disparaître autant que possible les effets dus à la trempe dans le minimum de temps, il convient d'opérer le recuit à une température très peu inférieure à celle du point critique à l'échauffement.

PROPRIÉTÉS DES ALLIAGES HORS D'ÉQUILIBRE

Le refroidissement brusque de la trempe peut exercer une influence sur l'état chimique du métal, également sur son état structural, et enfin sur son état mécanique.

1° ÉTAT CHIMIQUE D'UN ALLIAGE TREMPÉ. — La trempe ne modifie naturellement en rien la *composition chimique élémentaire* d'un alliage. Par contre le groupement des constituants subit des changements importants, et le même alliage, sous les deux états trempé et non trempé, donne des résultats différents à l'*analyse immédiate*.

On peut prendre comme exemple le cas des aciers au carbone (fig. 94). La trempe à une température supérieure à celle de la récalescence eutectique ne permet pas à la *martensite* tenant 0,9 p. 100 de carbone[1] de se transformer en *perlite*. Suivant que sa teneur en carbone est plus grande ou plus petite que 0,9 p. 100, l'acier trempé obtenu est formé de *cémentite* et de *martensite*, ou de *ferrite* et de *cémentite*.

Enfin si la température de trempe est supérieure au point correspondant à l'alliage sur la ligne FM'PC, le métal trempé est exclusivement formé de *martensite*.

Un acier quelconque, à sa température de trempe est représenté par un point sur le diagramme de la figure 94. Suivant la position du point, l'état chimique du métal trempé peut se présenter de trois manières :

1° Au-dessus de la ligne FM'PC, le métal trempé est exclusivement formé de *martensite* et tout le carbone est à l'état de dissolution dans le fer ;

2° Dans la région FM'PE, le métal trempé est formé de *martensite* avec plus ou moins de *ferrite* et tout le carbone est encore en dissolution ;

3° Dans la région CPE', l'alliage trempé contient de la *martensite* et de la *cémentite* et une partie du carbone est à l'état combiné dans la cémentite.

Dans les mêmes alliages, lentement refroidis, on ne trouverait que de la ferrite et de la perlite pour les aciers à teneur en carbone inférieure à 0,9 p. 100, et seulement de la cémentite et de la perlite dans les aciers à plus de 0,9 p. 100.

La trempe a ainsi pour effet de maintenir le carbone à l'état de *carbone dissous* (carbone de trempe), tandis que dans les aciers refroidis lentement, le carbone est entièrement à l'état de *carbone combiné* dans la cémentite proprement dite ou dans la perlite (carbone de cémentation). Le recuit ramène d'ailleurs le carbone dissous, hors d'équilibre à la température ordinaire, à l'état de carbone combiné en équilibre stable à la même température.

[1] On distingue quelquefois sous le nom de *hardénite* la martensite contenant 0,9 p. 100 de carbone.

2° ÉTAT STRUCTURAL D'UN ALLIAGE TREMPÉ. — Qu'il soit lentement refroidi ou qu'il soit ramené à l'état d'équilibre par un recuit effectué à une température inférieure à celle de la récalescence (température de transformation du carbone), un alliage à l'état d'équilibre est formé par les mêmes phases. Sa structure intime, accusée par le microscope, est cependant fort différente dans l'un et l'autre cas.

Deux éléments peuvent servir à définir cette structure : la *grosseur du grain* et le *mélange plus ou moins intime des diverses phases solides.*

Au moment de la solidification, les phases qui se solidifient en premier lieu cristallisent sous des formes compliquées, en cristallites, ayant l'aspect de dendrites, de feuilles de fougères, de plumes barbelées. Ces cristallites s'épaississent à mesure que la solidification se produit, mais elles laissent entre elles des espaces plus ou moins importants où se solidifient ensuite, sans contours apparents propres, les éléments les plus fusibles. L'ensemble de ces cellules dendritiques ou polyédriques constitue le *grain de l'alliage*, et le grain est d'autant plus gros que les cellules sont elles-mêmes plus volumineuses.

Aux températures suffisamment élevées, le grain est susceptible de se modifier par suite de l'action mutuelle des diverses phases, et un alliage, brusquement refroidi, conserve le grain qu'il avait à la température de la trempe et qui n'est modifié que légèrement par le revenu ou par le recuit.

La distribution des diverses phases solides peut également varier dans l'alliage en équilibre suivant le cycle des températures antérieures. Dans une fonte refroidie par la coulée en coquille, le refroidissement brusque maintient en solution solide la plus grande partie du carbone qu'un refroidissement lent laisse s'isoler à l'état de paillettes de graphite. Si l'on recuit pendant longtemps à 900° la fonte trempée, le carbone dissous s'isole ; mais dans le métal solide, il ne peut se rassembler en grosses paillettes, il reste *in situ*, uniformément disséminé dans toute la masse. Comme dans la fonte lentement refroidie, il constitue bien une phase distincte, mais ses éléments sont beaucoup plus fins, et l'alliage recuit présente par suite une texture beaucoup plus homogène.

3° ÉTAT MÉCANIQUE D'UN ALLIAGE TREMPÉ. — Le refroidissement

brusque de la trempe produit encore dans les alliages des changements d'état mécanique fort importants. Après la trempe, le métal conserve sensiblement à la température ordinaire le volume qu'il occupait à la température de trempe. De là des efforts mécaniques, des tensions internes, d'où résultent des déformations élastiques que le recuit peut faire disparaître, ou des déformations permanentes qui ne sont plus susceptibles d'être corrigées. La fragilité de certains alliages trempés, et, d'une manière générale, la fragilité des corps rapidement refroidis, le verre par exemple, n'a pas d'autre cause que cet état élastique hors d'équilibre.

Certains alliages de fer et de nickel dont le coefficient de dilatation est extrêmement faible ne sont pas soumis à de telles tensions internes et restent, après la trempe, en état d'équilibre au point de vue mécanique.

On voit ainsi d'après ce qui précède que les propriétés spéciales qu'acquièrent les alliages et les métaux par la trempe résultent de trois facteurs principaux qui sont :

1° L'*état chimique*, dépendant de la nature des constituants, corps simples ou composés définis, et du nombre des phases.

2° L'*état structural*, déterminé par la forme, les dimensions et la répartition des diverses phases juxtaposées.

3° L'*état mécanique*, dont les changements sont dus aux déformations élastiques ou permanentes provoquées par des tensions mécaniques.

INFLUENCE DES TRANSFORMATIONS IRRÉVERSIBLES SUR UN ALLIAGE TREMPÉ

Il est à remarquer que les propriétés des alliages trempés peuvent être différentes, suivant que la température de trempe est atteinte d'une manière ou d'une autre. Le fait est particulièrement remarquable avec les *alliages fer-nickel irréversibles*.

L'alliage à 24 p. 100 de nickel par exemple, dont le point de transformation est au-dessous de zéro, peut être considéré comme naturellement trempé à la température ordinaire après sa fabrication (fig. 66). Le recuit n'a aucune tendance à provoquer la transformation qui ne se produit que par le refroidissement du métal au-dessous de zéro. Pour avoir l'alliage non trempé, il faut donc le refroidir,

préalablement, au-dessous de sa température de transformation, il conserve ensuite le même état à la température ordinaire. Il passe de nouveau à l'état de métal trempé par un recuit poussé à une température légèrement supérieure à 500°. Il semble ainsi que le recuit produise, sur de tels alliages, le même effet que la trempe sur les aciers ordinaires, tandis qu'au contraire le refroidissement à basse température adoucit le métal comme le ferait un recuit.

Des faits analogues se produisent même avec les aciers ordinaires malgré la faible différence entre les températures de récalescence au chauffage et au refroidissement. C'est ainsi qu'à une température comprise dans cet intervalle, l'acier trempe ou ne trempe pas suivant que la température de trempe est atteinte par chauffage ou par refroidissement.

La différence d'état des aciers après la trempe peut être accusée par les angles de rupture à la flexion, et des expériences de Howe accusent les chiffres suivants, pour une même température de trempe de 700° environ :

NATURE DE L'ACIER	ANGLES DE RUPTURE A LA FLEXION	
	à l'échauffement.	au refroidissement.
Acier dur à 1,20 p. 100 de carbone	60°	0°
Acier mi-dur.	50°	1°
Acier doux	197°	18°

La détermination très exacte des points critiques des différents alliages et aciers est devenue maintenant, pour l'industrie métallurgique, une nécessité en quelque sorte économique. Il suffit d'une différence de quelques degrés dans la température de recuit d'un tube de canon ou d'un arbre d'hélice, pour que la pièce finie présente des qualités conformes ou non à celles exigées par les cahiers des charges. Aussi, les usines qui s'occupent de fabrications spéciales sont maintenant outillées pour l'étude des transformations, et pour la mesure exacte des températures, dans le traitement calorifique des métaux qu'elles livrent aux services de la Guerre, de la Marine et aux diverses industries.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE DE TREMPE SUR L'ALLIAGE TREMPÉ

L'état de l'alliage à haute température, fixé par la trempe à la température ordinaire, se conserve d'autant mieux que le refroidissement est plus rapide. En réalité, comme celui-ci n'est pas instantané, il peut y avoir commencement de transformation. De là résulte que la trempe est d'autant plus énergique que le refroidissement est plus rapide.

Pour que la trempe soit efficace, il suffit qu'elle soit effectuée à une température supérieure à un point de transformation ; convient-il que la température initiale dépasse de beaucoup la température de transformation, ou suffit-il qu'elle lui soit très légèrement supérieure? Quand il s'agit d'aciers au carbone par exemple, l'examen du diagramme qui donne les courbes d'équilibre des phases solides montre qu'à haute température, une seule phase subsiste : la martensite. Tous les aciers trempés sont homogènes si la température de trempe est suffisamment élevée. Aux températures moins élevées, mais encore supérieures au point de récalescence, la martensite diminue, tandis que dans les aciers doux la ferrite augmente et dans les aciers durs la cémentite. Cela permet de comprendre que la trempe à température élevée produise des effets contraires sur les aciers durs et sur les aciers doux.

Si les effets de la trempe sont ainsi plus énergiques quand la température initiale est notablement supérieure à celle du point de transformation, une considération expérimentale montre par contre qu'il y a de grands inconvénients à vouloir les réaliser. L'action d'une température élevée rend les métaux cassants, augmente le grain et fait perdre l'allongement de rupture ; cet effet est déjà produit dans son intégralité à 150-200° pour le zinc, à 900° pour le cuivre, à 1 000° pour le fer, à 900° pour les aciers durs. Le métal perd en quelque sorte sa cohésion, on dit qu'il est *brûlé*.

En ce qui concerne les aciers au carbone à plus de 0,5 p. 100 de carbone, l'expérience montre que le grain commence à augmenter à partir de la température de transformation du fer (730 à 750°), et qu'il devient d'autant plus gros que la température s'élève davantage et que la teneur en carbone est plus élevée. L'acier dur se brûle par

suite plus facilement que l'acier doux, et, à cet état, il est impropre à tous les usages. On peut cependant rendre le grain plus fin par un second réchauffage à une température plus basse, à condition qu'entre les deux chauffages la température du métal ait été ramenée au-dessous du point de récalescence. C'est en ce second réchauffage que consiste le traitement appliqué par le colonel Caron pour restituer aux aciers brûlés une partie de leurs qualités primitives.

Quant au liquide dans lequel s'effectue le refroidissement brusque du métal, il donne lieu à une trempe plus ou moins énergique suivant la rapidité avec laquelle il refroidit. Les gaz liquéfiés à basse température constituent les liquides réfrigérants les plus efficaces; il faut citer en première ligne l'air liquide dont le point d'ébullition est inférieur à la température de — 200°. On peut aussi utiliser l'anhydride carbonique liquide ou l'anhydride sulfureux également liquide.

De tels procédés de trempe ne sont évidemment applicables qu'à d'assez petits objets. Dans la trempe des pièces de fer ou d'acier, l'eau froide est le corps refroidissant le plus employé. La trempe ainsi obtenue est déjà très énergique, par suite du rapide refroidissement qui résulte de la mobilité de l'eau, de sa chaleur spécifique élevée, de son point d'ébullition bas, et surtout de la facilité avec laquelle on peut la maintenir froide par un courant rapide. C'est ainsi que les obus, les blindages cémentés, sont trempés par une violente aspersion d'eau, prolongée tant que la pièce reste chaude.

Il y a lieu d'observer en effet que, si l'on veut tremper seulement une partie de pièce, telle que la pointe d'un obus ou la face supérieure d'une plaque cémentée, il est indispensable de prolonger longtemps la trempe, sinon la chaleur des parties non trempées produit un recuit donnant au métal des propriétés tout autres que celles qu'on cherche à obtenir.

Les huiles, autrefois très employées comme liquide trempant, ne sont plus que rarement utilisées. Leur viscosité, leur chaleur spécifique relativement faible et leur point d'ébullition élevé, ne leur permettent pas de refroidir rapidement le métal, et la trempe qu'elles donnent est notablement atténuée par la transformation partielle qui a le temps de se produire.

Des trempes moins énergiques peuvent aussi être obtenues par des métaux fondus. Le plus employé est le plomb, qui donne aux

aciers une trempe très adoucie, convenant pour certains usages. On trempe encore dans ces conditions certains alliages qui se brisent sous l'action d'un refroidissement trop rapide.

TRANSFORMATION DES ALLIAGES TREMPÉS

Bien que hors d'équilibre, les métaux et alliages trempés sont susceptibles de subir des variations dans leurs propriétés. Sous l'action de la température, à condition que les variations de celles-ci ne soient pas trop amples et restent bien au-dessous du point de transformation, les alliages trempés partant d'un certain état initial reviennent exactement au même état après avoir parcouru un cycle fermé plus ou moins compliqué.

Ce n'est pas là un cas particulier spécial aux métaux trempés ; on l'observe avec une netteté remarquable sur le phosphore. Le *phosphore rouge* constitue seul une variété stable ; le *phosphore blanc* est toujours hors d'équilibre. Cependant, dans un grand intervalle de température, ce dernier corps se comporte comme s'il était lui-même à l'état d'équilibre. Il donne lieu à des systèmes qui peuvent être invariants, monovariants ou divariants, et le passage par ces différents états, soit à l'aller soit au retour, s'effectue d'une manière absolument normale à condition que la durée du passage ne se prolonge pas trop.

On peut par suite, quand cela semble nécessaire, utiliser dans l'industrie certains métaux et alliages hors d'équilibre avec autant de sécurité et de confiance que les métaux et alliages à l'état d'équilibre. Il suffit de ne pas faire intervenir des actions pouvant apporter quelques changements dans les résistances passives qui maintiennent les systèmes hors d'équilibre. C'est ainsi qu'en diminuant, par certains moyens, l'adhérence d'un corps posé sur un plan incliné, le corps glisse et gagne un état d'équilibre différent.

De même dans un alliage hors d'équilibre certains changements de température ou de pression amènent la suppression des résistances passives, et le système revient à son état d'équilibre normal.

Il est par suite important de n'utiliser les alliages trempés (non transformés) que dans certains intervalles où les résistances pas-

sives ne sont pas suffisamment affectées pour que la transformation ait lieu.

On a vu précédemment que certains alliages *fer-nickel* ne se transforment au refroidissement que vers zéro ou même au-dessous, et peuvent être non transformés à la température ordinaire. Dans ces conditions, ils sont à l'état d'équilibre stable, mais la transformation peut être produite par un faible changement de température. Il suffit d'un froid assez vif pour que l'alliage soit transformé.

Il serait certainement imprudent d'établir un système mécanique en se basant sur les propriétés de l'alliage non transformé. Mais celui-ci, refroidi préalablement au-dessous de son point de transformation, se transforme, et subsiste ensuite à cet état jusqu'à des températures assez élevées pour qu'il n'y ait aucune crainte à l'utiliser.

Dans le même ordre d'idées, l'étain et les alliages d'étain peuvent occasionner certains déboires dans leurs applications. A la température d'environ 40°, ce métal subit une transformation rapide qui le fait passer de l'état *d'étain blanc*, état habituel du métal, de densité de 7,20 environ, à l'état *d'étain gris* constitué par une masse cassante, quelquefois pulvérulente, dont la densité est inférieure à 6,0. Cette transformation commence, sous la pression atmosphérique, à la température ordinaire (vers 15° à 20°). D'abord lente jusque vers — 10°, la transformation s'accélère au-dessous de cette température. L'étain blanc, à la température de zéro, est donc en réalité à l'état hors d'équilibre, et au bout d'un temps plus ou moins long, surtout aux basses températures, la transformation en étain gris peut devenir complète.

Dans les pays froids tels que la Russie, les lingots d'étain subissent en hiver des commencements d'altérations qui les rendent cassants et leur font prendre une surface rugueuse [1]. On cite même le fait de la transformation en étain gris d'un grand nombre de boutons d'uniformes russes entreposés dans un magasin d'habillement.

IV. — Procédés d'étude des métaux et des alliages.

Importance de la question. — De nombreuses recherches ont été faites sur les alliages, en vue de déterminer leur constitution. Les

[1] Fritsche. *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XXX, 1878, p. 3.

facteurs de beaucoup les plus importants au point de vue pratique sont : le *groupement chimique des métaux*, *le groupement des phases juxtaposées* et enfin la *fixation des points critiques*, entre autres du *point de récalescence*.

Il est évident que les propriétés des alliages dépendent de la nature et des proportions des métaux qui les composent. L'état chimique, l'état des modifications allotropiques, la nature des combinaisons sont autant de facteurs qu'on doit envisager pour se rendre compte des différences que présentent certains alliages dont la composition élémentaire est identique.

D'un autre côté la forme et la dimension des divers cristaux, la grosseur du grain, le groupement des diverses phases, contribuent également, dans une large mesure, à modifier la malléabilité, la résistance à la rupture et au choc, la dureté et toutes les propriétés élastiques. C'est de la manière dont est faite cette agglomération, cette juxtaposition des phases, que dépend ce qu'on peut appeler *l'état structural* de l'alliage. De même que des roches, dont les constituants sont les mêmes, ont souvent des *faciès* très peu semblables, de même des alliages que rien ne différencie au point de vue de leur constitution chimique peuvent présenter des structures variables correspondant à des applications industrielles différentes.

Les changements de l'état chimique de certains éléments, les transformations que peut subir l'état structural, s'effectuent généralement d'une manière continue, quelquefois ils se produisent brusquement dès que certaines conditions sont réalisées. De là l'importance de la détermination des points critiques, des points de transformation, qui fixent les intervalles dans lesquels l'alliage varie d'une manière continue et conserve la même variance, avec les mêmes phases et les mêmes constituants. On a montré précédemment comment il convenait de faire intervenir ces points de transformation dans le traitement calorifique des métaux, en particulier dans la trempe et le recuit.

La comparaison des points de transformation des métaux purs avec ceux de leurs alliages permet de plus, dans certains cas, de mettre en évidence l'état chimique de ces métaux. Si l'alliage montre un point de transformation coïncidant avec celui d'un des constituants, c'est qu'une partie de ce constituant existe à l'état libre dans l'alliage ; tel est le cas pour la ferrite dans les aciers doux à moins

de 0,34 p. 100 de carbone. Si au contraire les points de transformation se déplacent d'une manière continue avec la composition de l'alliage, c'est que les constituants sont susceptibles de donner des mélanges isomorphes, comme on le constate par exemple avec les alliages de fer et de nickel.

Souvent on ne peut observer directement la constitution intime des alliages. Pour reconnaître certains composés définis, pour fixer certains points de transformation, il faut avoir recours à des hypothèses plus ou moins arbitraires, basées sur des observations complexes faites sur la densité, la conductibilité électrique, la force électromotrice de dissolution, la dilatation sous l'action de la chaleur, les variations des propriétés mécaniques ou électriques, etc. C'est ainsi que les expériences de Laurie sur la force électromotrice de dissolution accusent dans certains cas la présence de composés définis et permettent même de fixer leur composition. De même les études de Matthiessen, de Dewar et Flaming, sur la résistivité électrique des métaux et des alliages, montrent que la courbe des résistances en fonction de la température présente des points anguleux bien déterminés qui ne peuvent correspondre qu'à des points de transformation.

L'existence de tels points est encore mise en évidence par les études pyrométriques inaugurées par Guthrie en 1884, par les variations de propriétés magnétiques constatées par les travaux de H. Le Chatelier, Osmond, Morris, Roberts-Austen. Enfin les mesures de dilatation de Grace-Calvert, de Le Chatelier, de Guillaume ont apporté un jour tout nouveau sur l'irréversibilité de certains alliages, et la nature de quelques transformations.

En ce qui concerne l'état structural, la voie la plus féconde en résultats est celle indiquée par Sorby dès 1864 et suivie par Martens, Osmond, Werth, Wedding, Stead, Le Chatelier, Charpy ; elle fait connaître la structure intime de l'alliage simplement par l'examen microscopique d'une surface polie et creusée ensuite par un réactif.

Sans insister ici sur ces différents modes de recherche dont l'application est quelquefois délicate, on ne décrit ici que les procédés actuels d'observation dont la mise en pratique peut être réalisée sans difficultés dans les laboratoires des usines métallurgiques.

Dans la *technique* de l'étude des alliages on considère successivement :

1° La détermination de l'état et du groupement chimiques des métaux par *l'analyse chimique* et par la mesure de la *force électromotrice de dissolution;*

2° L'examen du groupement des phases, c'est-à-dire de l'état structural par les *recherches microscopiques et micrographiques ;*

3° La fixation des points critiques par les *études pyrométriques*, par les *variations des propriétés magnétiques*, et enfin par les *mesures de dilatation.*

A. — Détermination du groupement chimique des métaux

1° Analyse chimique. — L'analyse chimique appliquée aux alliages peut déterminer dans tous les cas leur *composition élémentaire;* dans certains cas seulement elle permet de fixer le groupement chimique des métaux et la *composition immédiate* de l'alliage.

Les méthodes de la docimasie donnent avec une très grande précision les quantités des divers métaux ou métalloïdes qui entrent dans l'alliage considéré. On dose quelques dix-millièmes de soufre et de phosphore, parfois même quelques cent-millièmes. S'agit-il de doser le carbone dans les fontes et les aciers, on brûle le métal et on évalue la quantité d'anhydride carbonique résultant de la combustion, ou bien on dissout, par voie humide le métal et les divers éléments attaquables en laissant insolubles la silice produite par le silicium et le carbone, alors faciles à séparer et à peser.

On s'est d'ailleurs assez rapidement aperçu que ce dosage du carbone total ne donnait qu'une idée assez inexacte de l'alliage, et que certaines fontes blanches contenaient autant de carbone que des fontes grises d'apparence beaucoup plus riche en graphite. L'emploi de dissolvants, convenablement choisis, a permis de laisser le graphite insoluble et de dissoudre tous les autres éléments, y compris le carbone à un état autre que celui de graphite. C'est là un commencement d'analyse immédiate, qui précise l'idée qu'on se fait de la différence entre la fonte blanche et la fonte grise, et qui peut servir à la mesurer.

En dehors du graphite, le carbone existe, dans ses alliages avec

le fer, soit à l'état de carbone combiné dans la cémentite (Fe^3C), soit à l'état de carbone dissous dans la martensite de composition variable. De nouvelles recherches ont permis de doser séparément le carbone dissous et le carbone combiné, et l'analyse élémentaire des alliages de fer et de carbone permet maintenant de déterminer la proportion de graphite, celle de la cémentite et la quantité de carbone contenu dans la martensite. On n'a pas encore pu doser séparément la ferrite et la martensite.

C'est donc par l'emploi de dissolvants convenables qu'on arrive à séparer les divers constituants qui interviennent dans la composition des alliages. Généralement, quand il existe un composé défini, celui-ci est moins facilement attaquable que le plus attaquable des éléments qui entrent dans la combinaison. On peut ainsi, dans un alliage préparé avec un excès du métal le plus attaquable, dissoudre la partie non combinée et laisser insoluble le composé défini. Quelques procédés de séparation sont indiqués ci-après.

Séparation du graphite. — Le graphite est bien insoluble dans l'acide chlorhydrique à 1,1 de densité, à condition de chauffer seulement vers 80°, sans atteindre la température d'ébullition du dissolvant. Dans les mêmes conditions le fer se dissout, et le carbone non à l'état de graphite est éliminé à l'état de carbures d'hydrogène.

Cémentite et martensite. — Si l'on attaque à froid une fonte ou un acier par l'acide nitrique à 1,20 de densité, le carbone de la cémentite (carbone combiné ou carbone de cémentation) forme un composé brun, très peu soluble à froid, et soluble à chaud sans dégagement de gaz.

Dans les mêmes conditions, le carbone de la martensite (carbone dissous ou carbone de trempe) donne à froid un composé brun, très soluble à froid, mais qui est détruit à l'ébullition avec transformation du carbone en produits volatils.

Une dissolution de bichromate de potassium à 5 p. 100 d'acide sulfurique dissout beaucoup plus facilement la martensite que la cémentite; il en est de même pour l'action de l'acide chlorhydrique sous l'influence d'un courant électrique. On peut par suite, dans certains cas, séparer assez approximativement la cémentite d'avec les autres éléments constitutifs fer et carbone.

Composés fer-manganèse-silicium. — Les ferro-siliciums peu manganésés renferment un siliciure de fer dont la formule est FeSi et la composition chimique 33,33 p. 100 de silicium et 66,67 p. 100 de fer.

Ce composé est inattaquable à l'abri de l'air, par les acides dilués, et facilement soluble dans les alcalis avec dégagement d'hydrogène et formation de silicate.

Si on laisse un tel alliage pendant quinze jours, à froid, dans une solution étendue d'acide sulfurique à 5 p. 100, le résidu insoluble contient plusieurs siliciures de fer. Après reprise par une solution de potasse étendue et chaude qui dissout SiFe et SiO^2, il reste un autre siliciure insoluble $SiFe^2$ (Si = 20 — Fe = 80). Ce composé existe également dans les ferro-manganèses dont la masse, non sensiblement magnétique, présente cependant des parties attirables à l'aimant et relativement pauvres en manganèse.

Composés de fer et de chrome. — Les ferro-chromes s'attaquent par l'acide chlorhydrique pur. Au bout d'un contact de deux jours, à la température de 60°, on obtient un résidu insoluble qu'on peut purifier par le boro-tungstate de cadmium. Fondu avec du bisulfate de potassium, ce résidu ne se dissout que partiellement, et il reste un composé insoluble dont la formule est $Fe^3Cr^9C^7 = CFe^3, 3C^2Cr^3$.

Les aciers chromés sont facilement attaqués par les acides étendus et froids quand leur carburation est forte ; l'attaque est beaucoup plus lente s'il y a peu de carbone. Le chlorure double de cuivre et d'ammonium les attaque également; s'ils sont très carburés, tout le chrome reste insoluble, dans le cas contraire, il se dissout partiellement. Le composé qui reste insoluble correspond à la formule $Fe^9Cr^3\ C^5 = 3CFe^3,\ C^2Cr^3$.

Carbures doubles de fer et de manganèse. — Les alliages de fer et de manganèse, riches en manganèse, sont assez rapidement attaqués par l'eau bouillante, et le carbone qu'ils contiennent passe à l'état de carbures liquides et gazeux mêlés d'hydrogène libre. L'attaque par une solution d'acétate d'ammonium laisse un résidu dont la composition peut être représentée par Fe^3C, $4Mn^3C$ et qui contient 74 p. 100 de manganèse.

Au-dessous de cette teneur, il n'y a plus attaque par l'eau bouillante. Une solution d'acide acétique à 5 p. 100 donne, avec les ferromanganèses à 60-74 p. 100 de manganèse, un résidu de composition correspondant à Fe^3C, $2Mn^3C$.

Composés étain-cuivre et zinc-cuivre. — Dans les alliages d'étain et de cuivre avec excès d'étain, l'acide chlorhydrique concentré dissout l'excès d'étain et laisse inaltérée la combinaison $SnCu^3$.

De même le chlorure de plomb dissout le zinc en excès des alliages de zinc et de cuivre et laisse insoluble le composé Zn^4Cu.

Tels sont quelques procédés d'analyse immédiate des alliages; toutefois les méthodes dont dispose la chimie minérale sont encore fort rudimentaires. On n'est jamais bien sûr, avec les dissolvants acides, soit d'avoir dissous tout le métal accompagnant le composé défini qu'on cherche à isoler, soit de n'avoir pas dissous une petite quantité de celui-ci. Il est par suite difficile d'accorder une confiance absolue aux résultats obtenus. Enfin les méthodes d'analyse immédiate ne s'appliquent, jusqu'à maintenant du moins, que dans des cas exceptionnels.

2° Force électromotrice de dissolution. — L'existence de certains composés définis dans les alliages peut être établie avec une certitude beaucoup plus grande par la *méthode de Laurie*, dont le principe est dû à Oerstedt.

L'alliage à étudier, formé avec un excès du métal le plus attaquable, est suspendu par un fil de platine dans une solution aqueuse d'un sel, d'un acide ou d'une base convenablement choisis. Il forme l'anode d'un couple voltaïque dont la cathode est une lame de platine. Les deux électrodes sont réunies par un fil conducteur formant un circuit sur lequel est monté un galvanomètre à miroir ou simplement un voltmètre suffisamment sensible.

La dissolution de l'alliage donne lieu à un courant électrique dont la force électromotrice est mesurée par les indications du voltmètre.

Si les métaux sont à l'état de phases simplement juxtaposées, sans aucune combinaison ou mélange chimique, la force électromotrice observée est, pour toutes les compositions de l'alliage, celle du métal le plus facilement attaquable. S'il se forme une combinaison

définie, on n'observe la force électromotrice du métal le plus attaquable, que pour les proportions de ce métal supérieures à la force électromotrice qui correspond au composé défini. Quand, par suite de la dissolution du métal en excès, l'alliage restant atteint la composition de la combinaison, la force électromotrice change brusquement de valeur et devient en général beaucoup plus faible.

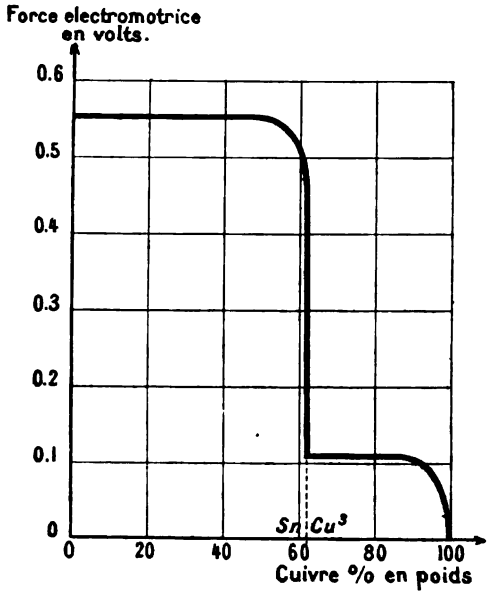

Fig. 107. — Chute brusque de la force électromotrice pour l'alliage correspondant au composé $SnCu^3$.

C'est ainsi qu'est mise en évidence l'existence de composés définis tels que $SnCu^3$ — Zn^2Cu — SnAu qui jouent le rôle de constituants dans les alliages de cuivre avec l'étain et le zinc ou dans ceux de l'or avec l'étain.

La figure 10 montre la chute brusque que subit la force électromotrice des alliages étain-cuivre quand la composition de l'alliage correspond à la formule $SnCu^3$.

B. — Examen du groupement des phases

Métallographie. — Les roches dont l'étude constitue la pétrographie, branche très importante de la géologie, étaient autrefois divisées en deux grandes catégories. Sur les unes, les éléments constituants, les phases, formés de gros cristaux, étaient facilement visibles à l'œil nu et permettaient une classification des roches suivant leur *faciès ;* les autres, à structure fine difficilement discernable à l'œil, étaient simplement rangées en familles auxquelles on attribuait des noms d'ensemble souvent très vagues ; tel était en particulier le cas pour toutes les roches vertes (ophytes, serpentines, péridotites, etc.). C'est seulement lorsqu'on a appliqué le microscope à l'examen de

plaques minces taillées dans ces roches cristallines ou compactes, qu'on a pu discerner les divers éléments qui les composent, et que leurs caractères micrographiques ont permis de distinguer nettement des roches d'aspect extérieur assez identique.

De même, parmi les alliages, certains peuvent être facilement différenciés à la vue, les fontes par exemple qu'on distingue en *fontes noires*, *fontes grises*, *fontes truitées*, *fontes blanches* suivant que le carbone, plus ou moins isolé à l'état de graphite, donne à la cassure un aspect plus ou moins foncé. On va même beaucoup plus loin dans la classification des alliages de fer et de carbone, et l'œil exercé des praticiens arrive très bien à apprécier la teneur en carbone des divers aciers, qu'il s'agisse de fer à nerf, de fer à grain ou d'aciers proprement dits. C'est ainsi que, dans la fabrication des aciers cémentés, les casseurs de barres classent les morceaux avec une approximation supérieure à 0,1 p. 100 de carbone.

Mais, là comme dans l'étude des roches, dès qu'on veut se rendre compte d'une manière un peu moins imparfaite de la structure des alliages, il faut avoir recours à l'examen microscopique avec des grossissements qui varient généralement de 50 à 500 diamètres.

L'examen microscopique des alliages, ou comme on dit, la *métallographie microscopique,* présente des difficultés particulières résultant surtout de l'opacité des métaux. Dans les roches il est toujours possible de tailler des plaques suffisamment minces pour qu'elles soient traversées par la lumière, ce qui permet de les examiner par transparence, et d'avoir recours à la lumière polarisée pour mieux mettre en relief les caractères cristallographiques des éléments. Les plaques taillées dans les métaux au contraire, quelque minces qu'elles soient, sont absolument opaques et ne peuvent être examinées qu'en lumière réfléchie.

Il est donc nécessaire de préparer des surfaces réfléchissant la lumière par un polissage parfait, et de mettre en évidence les différentes phases par une attaque extrêmement faible à l'aide de réactifs convenables. Sorby, l'auteur de la méthode, employait, pour les fers et les aciers une attaque aux acides ; Osmond emploie simplement le polissage très prolongé qui laisse en relief les parties les plus dures du métal. Pour les bronzes, Guillemin produit une oxydation tout à fait superficielle par un chauffage à température très

modérée, et les divers oxydes se reconnaissent par leur coloration différente. L'attaque à la teinture d'iode donne de bons résultats avec un grand nombre d'alliages. On peut aussi, comme le fait Charpy avec tous les alliages de cuivre, constituer une pile avec l'alliage étudié et un autre de composition voisine ; l'attaque est alors strictement limitée aux éléments les plus altérables du métal.

Enfin les observations microscopiques peuvent être complétées par des photographies qui les enregistrent, et permettent de comparer les différentes préparations.

L'étude d'un alliage par la métallographie comprend ainsi trois opérations successives[1] :

1° Préparation de la surface polie ;
2° Attaque chimique ;
3° Examen microscopique et photographie.

1° Préparation de la surface polie. — L'échantillon final, destiné à l'examen, présente des dimensions voisines de 10 millimètres. Pour l'obtenir on peut procéder à son *découpage* soit à la scie, quand il s'agit d'alliages relativement peu durs, comme les aciers doux ou les aciers ordinaires recuits, soit à la meule à émeri, quand il s'agit d'aciers trempés.

Pour les métaux durs et fragiles tels que la fonte, le moyen le plus simple est le cassage au marteau, qui présente seulement l'inconvénient de donner des morceaux irréguliers.

On choisit ensuite une des faces du morceau découpé, et, à la lime ou à la meule, on effectue un premier *dégrossissage* qui a surtout pour but de donner une surface bien plane. On continue le dégrossissage avec des papiers d'émeri du commerce de grosseur décroissante, jusqu'à obtenir une surface faisant déjà miroir et exempte de grosses rayures.

C'est à cette surface qu'on fait alors subir l'opération de *polissage* proprement dit, en la soumettant à l'action de poudres à polir de grosseurs successivement décroissantes. Les principales poudres employées sont l'alumine, la potée d'émeri du commerce, l'oxyde de chrome, le rouge d'Angleterre.

[1] Ces opérations ont été très soigneusement décrites par H. Le Chatelier, dans le *Bulletin de la Société d'Encouragement ;* ce qui suit en est le résumé.

L'opinion des divers expérimentateurs sur la rapidité plus ou moins grande du polissage suivant la poudre est assez variable ; H. Le Chatelier range dans l'ordre suivant celles qui lui ont donné les meilleurs résultats : alumine, potée d'émeri, oxyde de chrome, oxyde de fer.

Quelle que soit la substance choisie, elle ne peut être employée qu'à l'état de poudres fines résultant d'un classement par grosseur absolument rigoureux, obtenu par une lévigation méthodique aussi soignée que possible. Le polissage, commencé avec des poudres déposées au bout de quinze minutes, se continue par des poudres de plus en plus fines, jusqu'à celles qui ne se déposent qu'au bout de six à huit jours.

L'*alumine* provient de la calcination de l'alun ammoniacal; le rendement à la lévigation en matière fine dépasse 25 p. 100 du poids de la matière traitée.

La *potée d'émeri* du commerce donne un assez bon rendement à la lévigation pour les sortes les moins fines, destinées à commencer le polissage. Les sortes à finir sont au contraire peu abondantes.

Le *sesquioxyde de chrome*, provenant de la calcination du bichromate d'ammoniaque, donne un rendement d'au moins 80 p. 100 en poudres fines à polir. Il convient fort bien pour les alliages du cuivre; il est moins avantageux que l'alumine pour les aciers.

L'*oxyde de fer*, obtenu par calcination à l'air de l'oxalate de fer, donne un bon rendement en matières fines, mais son action est relativement beaucoup plus lente que celle des substances précédemment énumérées.

Le procédé de lévigation en usage dans l'industrie est tout à fait insuffisant pour donner le classement rigoureux qu'exige un polissage parfait et rapide. Pour obtenir de bons résultats, et cela quelle que soit la matière employée, il faut avoir recours à la méthode de lavage employée par Schlœsing pour l'analyse des kaolins.

L'eau ordinaire ne peut donner qu'une mauvaise lévigation. La quantité des sels solubles qu'elle contient, quoique très minime, suffit pour donner lieu à la formation de grumeaux qui entraînent les matières fines et les gros grains.

Il convient donc d'effectuer l'opération avec de l'eau distillée, après avoir traité les poudres par de l'eau acidulée nitrique au mil-

lième, pour dissoudre les sels tels que carbonate et sulfate de calcium qui peuvent y exister. Après agitation avec l'eau acidulée, la poudre tombe rapidement au fond ; on décante avec soin la liqueur claire, et l'on fait quelques lavages à l'eau distillée suivis de la décantation du liquide clair, jusqu'à ce que celui-ci ne présente plus de réaction acide. Le dépôt se fait alors moins rapidement et le liquide reste laiteux.

C'est seulement après cette opération préliminaire que commence la lévigation.

Celle-ci se fait avec de l'eau distillée additionnée de deux centimètres cubes d'ammoniaque par litre de liquide, ce qui facilite la suspension des parties les plus fines. On décante à des intervalles déterminés à l'aide d'un siphon recourbé en crochet, et, si l'on traite 10 grammes dans un flacon d'un litre, on peut siphonner les neuf dixièmes du liquide sans provoquer l'agitation du dépôt.

On effectue généralement les décantations aux intervalles de temps suivants : quinze minutes, une heure, quatre heures, vingt-quatre heures, huit jours. Chaque décantation donne un dépôt qui est mis de côté, et un liquide qui est abandonné au repos pendant la durée fixée pour une nouvelle décantation.

Le premier dépôt (quinze minutes) renferme des grains trop gros et trop irréguliers pour pouvoir être utilisés. Le second (une heure), bien que peu régulier, peut servir pour commencer le polissage ; le troisième (quatre heures) donne déjà un polissage suffisant avec les métaux durs tels que l'acier. Presque toujours il faut terminer le polissage par le quatrième dépôt (vingt-quatre heures) ou mieux encore par les parties fines qui restent encore en suspension après la quatrième décantation. Pour hâter la précipitation de celle-ci, il suffit d'ajouter au liquide une quantité d'acide acétique suffisante pour saturer l'ammoniaque, et la totalité de la poudre restée en suspension se dépose en quelques heures.

Les poudres obtenues doivent être conservées avec le plus grand soin à l'abri de la poussière. Il semble que le meilleur moyen pour éviter toute introduction de matières étrangères consiste, après avoir mis les poudres en suspension dans de l'eau distillée, à les conserver dans un flacon muni d'un appareil pulvérisateur. Pour faire usage d'une poudre, il suffit alors d'agiter le flacon et de pulvériser le liquide sur le disque servant au polissage.

L'appareil de polissage consiste en un petit tour sur lequel se fixent, par une simple douille à frottement, des disques en ébonite, en bois ou en fonte, de 10 à 12 centimètres de diamètre. Le tour peut être horizontal ou vertical ; il peut être actionné au pied, comme la machine de la maison Grauer qui permet d'obtenir sans fatigue une vitesse suffisante. Dans les laboratoires où l'on prépare un grand nombre d'échantillons, il est plus commode de commander le tour par un petit moteur électrique de quelques kilogrammètres par seconde.

Les disques sont recouverts de peau ou de drap solidement collé. Il faut avoir autant de disques que de poudres à polir ; pour éviter le dépôt des poussières, il est nécessaire de conserver chacun d'eux sous une petite cloche de verre, avec l'indication de la poudre à polir à laquelle il est exclusivement affecté.

Pendant le polissage, il est important de déplacer, d'une manière continue, l'échantillon sur ce disque, en sens inverse du mouvement de rotation.

Pour le polissage des échantillons d'acier préalablement dégrossis avec les papiers d'émeri du commerce jusqu'au numéro le plus fin, on peut employer successivement :

1° Un papier d'émeri préparé à l'albumine avec le dépôt obtenu entre quinze minutes et une heure dans la lévigation de la potée d'émeri à l'eau ammoniacale ;

2° Un disque en bois recouvert de drap sur lequel on pulvérise le dépôt d'alumine obtenu entre une heure et quatre heures ;

3° Un second disque recouvert de drap ou de peau sur lequel on pulvérise l'alumine séparée après dépôt de vingt-quatre heures.

Dans ces conditions le polissage proprement dit est terminé en quelques minutes.

2° Attaque de la surface polie. — Après le polissage, la surface obtenue ne laisse rien distinguer au microscope. Pour différencier les diverses phases, il reste à soumettre la surface polie à l'attaque de certains réactifs destinés à mettre en relief les éléments les moins attaquables.

Polissage en bas-relief. — La méthode qui jusqu'ici donne les plus beaux résultats comme finesse et comme netteté, est le polis-

sage attaque pratiqué par Osmond sur les échantillons de fer et d'acier. Le polissage est poussé bien au delà du moment où la surface est déjà parfaitement polie ; les parties les moins dures se creusent, tandis que les éléments durs restent en relief, d'où le nom de *polissage en bas-relief* donné à cette méthode d'attaque.

L'opération est longue ; elle peut être accélérée par l'addition, sur le plateau à polir, de jus de réglisse dont l'action chimique sur le métal vient s'ajouter à l'action du polissage.

Attaque par des réactifs chimiques. — L'attaque par des réactifs chimiques, donne des résultats plus ou moins bons suivant le réactif employé et les éléments constituants de l'alliage. Il faut, dans tous les cas, que l'attaque soit suffisamment peu prolongée, suffisamment légère, pour que la surface polie reste parfaitement réfléchissante.

Les deux procédés qui donnent les meilleurs résultats sont l'attaque par l'iode et l'attaque sous l'action d'un courant électrique dans la dissolution d'un sel sans action sur le métal.

Attaque par l'iode. — L'iode convient pour presque tous les alliages. La solution s'obtient simplement en étendant de quatre fois son volume d'alcool la teinture d'iode du commerce. On en place une goutte sur le bout du doigt et on frotte légèrement la surface à attaquer. Le frottement permet d'avoir une attaque bien régulière sur toute l'étendue de la préparation ; les parties qui s'attaquent le moins conservent leur éclat, et les dépôts résultant de l'attaque ne viennent pas masquer les parties fines, particulièrement la perlite, dont les détails pourraient être masqués par des empâtements. On recommence deux ou trois fois l'opération jusqu'à l'apparition d'un léger voile gris sur la surface polie.

Action d'un courant électrique. — L'oxydation ou l'attaque par l'action du courant électrique donne d'excellents résultats avec tous les alliages de cuivre. Elle peut être pratiquée en intercalant dans le circuit d'une pile un électrolyte sans action sur l'alliage, la cathode est formée par une lame de platine, l'anode par l'échantillon à attaquer suspendu à un fil de platine. L'intensité du courant nécessaire varie de $\frac{1}{1000}$ à $\frac{1}{100}$ d'ampère par centimètre carré de la surface de l'alliage, avec une durée d'action comprise entre quelques

secondes et quelques minutes. On règle l'intensité à l'aide d'un ampéremètre et d'une résistance également intercalés sur le circuit. La force électromotrice dont on doit disposer est de 4 à 5 volts; elle est facilement produite par deux ou trois accumulateurs ou par trois éléments Daniell au sulfate de cuivre. On obtient ainsi de très bons résultats avec les alliages de cuivre, immergés dans une liqueur électrolytique formée par une solution très diluée de potasse ou d'ammoniaque.

La résistance qui permet le meilleur réglage du courant est simplement formée par une solution de sulfate de cuivre contenue dans une éprouvette en verre fermée en bas par une armature de cuivre. Le couvercle de l'éprouvette laisse passer une tige de cuivre qu'on peut élever ou abaisser et qui porte à sa partie inférieure un disque de cuivre plongeant dans la solution cuivrique. Le courant traverse la partie de la solution entre le disque et le fond de l'éprouvette; en abaissant plus ou moins le disque, on diminue ou augmente la hauteur de la colonne liquide intercalée dans le circuit, et on règle ainsi à volonté la résistance du circuit et par suite l'intensité du courant qui le parcourt.

Les solutions électrolytiques dont on dispose sont assez variées. Les bases telles que la potasse, agissent suivant le degré d'oxydabilité des éléments par l'oxygène mis en liberté à l'anode. Les sels tels que le sulfate de potassium, l'hyposulfite de sodium, les iodures, etc., sont décomposés et les acides, mis en liberté à l'anode, attaquent plus ou moins les divers éléments sur lesquels ils viennent se former.

La méthode ne donne que des résultats médiocres avec les alliages de fer ; les moins mauvais ont été obtenus avec une solution froide et bien neutre de persulfate de potassium ou avec une solution chaude et neutre d'hyposulfite de sodium.

Il est bon, dans tous les cas, de neutraliser l'électrolyte pendant l'attaque en y maintenant en suspension une petite qnantité de carbonate de chaux ou de carbonate de magnésie précipité.

Attaque par formation d'un couple galvanique. — On peut pratiquer l'attaque, d'une manière un peu différente et peut-être plus modérable, sous l'action d'un courant électrique. La préparation à attaquer est reliée par un fil de platine avec un morceau d'al-

liage voisin de l'alliage étudié, et les deux alliages sont alors plongés dans un électrolyte, tel qu'une solution de potasse ou la solution d'un sel neutre. Sous l'action du couple galvanique ainsi formé, l'électrolyte est décomposé et les éléments les plus oxydables sont attaqués d'autant plus vite que les alliages constituant les électrodes sont plus différents.

3° Examen microscopique et photographie. — Un microscope ordinaire peut être facilement transformé pour être utilisé dans la

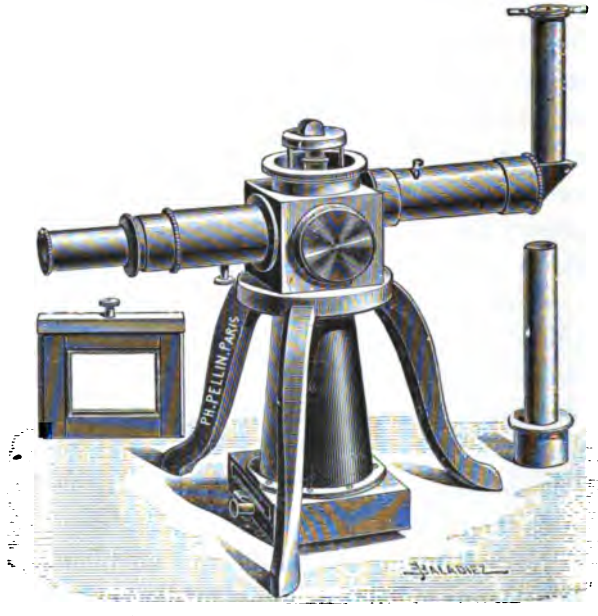

Fig. 108. — Vue du microscope de H. Le Chatelier.

métallographie. Il suffit de faire une ouverture dans le tube, et de placer dans celui-ci un prisme qui renvoie sur le porte-objet les rayons lumineux qu'il reçoit par l'ouverture pratiquée dans le tube.

L'inconvénient de cet appareil est la nécessité de tailler la petite plaque à essayer sur deux faces, l'une reposant sur le porte-objet, l'autre soumise à l'observation.

Le microscope de H. Le Chatelier a résolu cette difficulté d'une manière fort ingénieuse. L'objectif, dans un tube vertical, regarde

vers le haut. Au-dessus de lui un petit support plan, percé d'un trou en son milieu remplace la platine d'un microscope ordinaire. La face polie du morceau de métal à examiner est simplement placée sur le support, et des dimensions même un peu grandes ne gênent nullement l'observation.

La figure 108 représente une vue de l'appareil ; la figure 109 en donne une coupe verticale schématique.

On voit que le microscope comprend trois tubes montés sur une boîte métallique cubique. Un petit tube vertical D porte l'objectif, qui est surmonté du porte-objet B, sur lequel repose la face polie

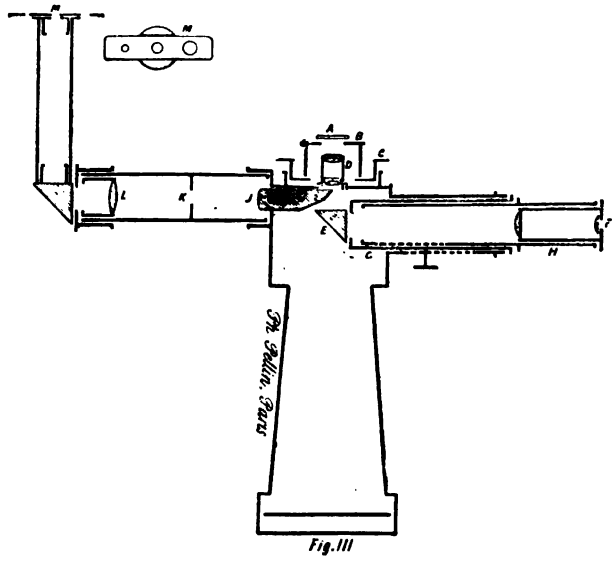

Fig. 109. — Coupe verticale du microscope de H. Le Chatelier.

du métal A. Les rayons lumineux qui traversent l'objectif tombent sur un prisme E. Celui-ci renvoie les rayons horizontalement dans le tube G qui porte le prisme et dans lequel se meut le tube divisé H avec l'oculaire F. La mise au point se fait à l'aide de la vis C qui permet de rapprocher plus au moins l'objet de l'objectif. Telle est la disposition du système d'observation.

Le système d'éclairage comprend un autre tube qui porte à un bout une lentille L, et à l'autre bout un prisme-lentille J. La lentille reçoit les rayons d'une source lumineuse qui pénètre soit par un

tube droit, soit par un tube coudé muni d'un prisme. A l'extrémité du tube un diaphragme M qu'on doit régler par tâtonnement, commande par son ouverture l'angle du faisceau lumineux en chaque point du métal soumis à l'observation. Ce diaphragme sert à régler

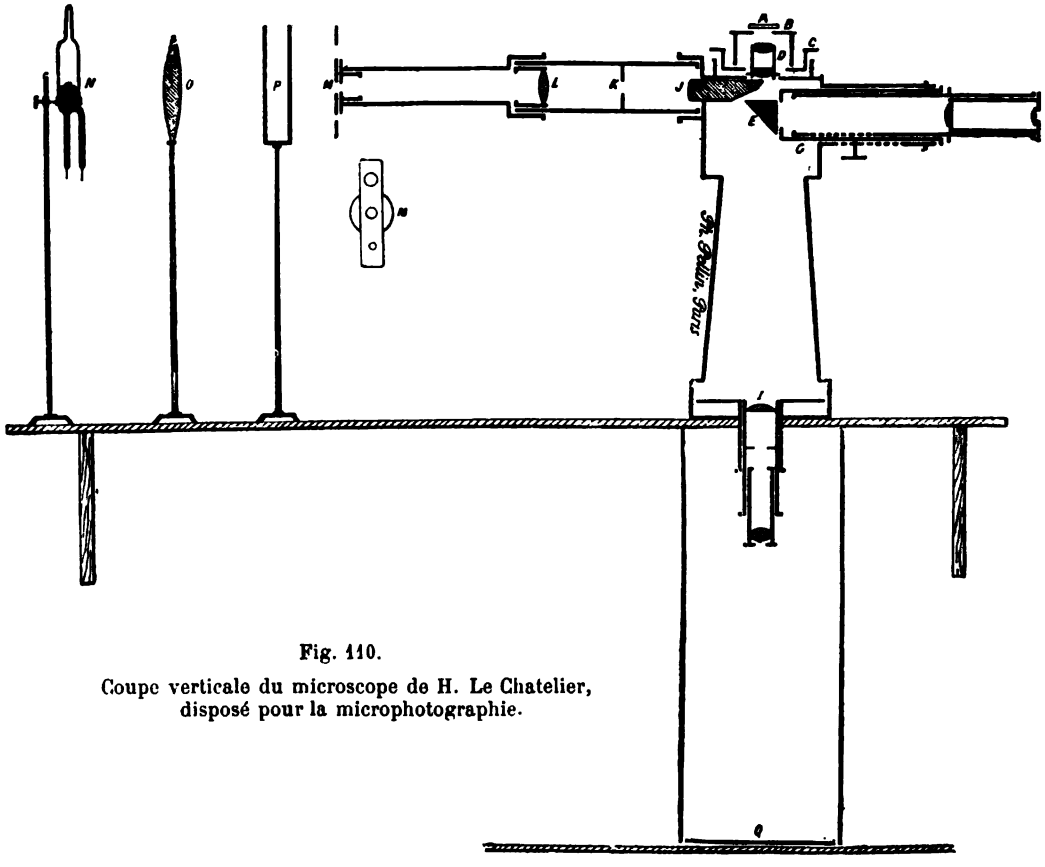

Fig. 110.
Coupe verticale du microscope de H. Le Chatelier, disposé pour la microphotographie.

l'éclairage ; il est placé au foyer du système optique formé par l'objectif, le prisme J et la lentille L.

Entre la lentille L et le prisme J, un diaphragme K sert à arrêter tous les rayons lumineux inutiles qui ne tombent pas sur la préparation. On le ferme jusqu'au moment où ses bords apparaissent sur la préparation, et il empêche ainsi la lumière de se diffuser dans l'appareil.

La source lumineuse la plus commode pour l'observation à l'œil est

un bec Auer placé à environ 10 centimètres de l'extrémité du tube.

L'ensemble du microscope est posé sur une table, de telle sorte que l'observateur regarde horizontalement dans l'oculaire.

Pour fixer les observations par la photographie, on dispose sous le pied de l'appareil un oculaire à projection grossissant deux fois qui envoie les rayons lumineux qu'il reçoit dans une chambre noire sur la plaque photographique Q de dimensions 9 × 12. Celle-ci est placée à 1 mètre au-dessous du pied de l'appareil (fig. 110).

Avec un objectif de 3 millimètres de distance focale, on obtient un grossissement de 500 diamètres.

Pour la mise au point on se sert de l'oculaire n° 5 de manière à avoir une grande précision. On procède comme pour la vision à l'œil et l'on retire alors avec son tube le prisme E de manière à avoir le champ libre.

Le bec Auer, l'acétylène, la lumière oxyhydrique conviennent bien pour la photographie en lumière blanche. Une lumière monochromatique peut être obtenue à l'aide d'une lampe à arc au mercure dans le vide N. Les radiations émises comprennent deux raies jaunes, une raie verte, une raie indigo, plusieurs raies violettes et ultra-violettes. Pour la photographie, les radiations jaunes et vertes sont à peu près sans action, et pour appliquer la lumière rouge, il suffit d'arrêter les rayons violets et ultra-violets par une cuve en verre P, de 5 millimètres d'épaisseur et à faces parallèles, contenant une solution acide de sulfate de quinine.

Si la partie lumineuse de la lampe ne couvre pas toute la surface du diaphragme M, on interpose entre celle-ci et la source lumineuse une lentille O que l'on dispose de manière à amplifier l'image lumineuse.

Tel est le dispositif qui permet de fixer sur une plaque photographique la structure d'un métal convenablement préparé.

C. — Détermination des points de transformation

Les propriétés physiques d'un corps ou d'un système de corps sont fonction de la température. Telles sont, par exemple, la densité du système, sa dilatation, sa résistance électrique, ses propriétés magnétiques, etc...

Si l'on considère un intervalle de température assez limité, l'expérience montre que, le plus souvent, à des variations continues de la température, correspondent des variations également continues du système. Les nombres qui expriment la mesure de chaque propriété varient d'une manière continue, et si, pour la résistance électrique, par exemple, on construit la courbe représentant la résistance en *ohms* pour les diverses températures, cette courbe s'élève d'une manière continue en fonction de la température. On peut exprimer cette condition en disant qu'à une variation infiniment petite de la température, correspond dans ce cas une variation du même ordre de la mesure de la propriété considérée.

Dans l'étude de certains systèmes, au contraire, on constate, pour des variations continues de température, que certaines propriétés présentent des variations brusques et donnent, sur les courbes établies en fonction de la température, des points de discontinuité et des points de rebroussement. A une certaine température, la dilatation du système varie par exemple d'une manière discontinue, et le coefficient de dilatation change brusquement de valeur.

Ces points de discontinuité correspondent dans le système à des *points de transformation* qu'on désigne aussi sous le nom de *points critiques*. Inversement tout point de transformation d'un système produit dans les courbes des propriétés des corps un *point de discontinuité* plus ou moins observable. C'est le cas, pour les alliages, d'un changement d'état allotropique d'un des constituants. La discontinuité peut également résulter de la séparation des éléments d'une phase en deux phases juxtaposées ou de tout autre changement affectant l'édifice moléculaire de l'alliage. Les métaux tels que le fer, le nickel, le manganèse, présentent des points de transformation allotropique; le point de récalescence des aciers correspond à la transformation du carbone qui passe de l'état dissous à l'état de cémentite.

On peut ainsi, en établissant expérimentalement les courbes qui donnent les mesures de certaines propriétés en fonction de la température, fixer les divers points de transformation. Les propriétés les mieux étudiées et qui ont donné jusqu'à présent les résultats les plus certains sont : le refroidissement lent des alliages, leurs propriétés magnétiques et électriques, et enfin leur dilatation.

Il y a lieu de remarquer que le changement correspondant à un

point critique n'est pas toujours brusque. Il peut s'étaler sur un certain nombre de degrés, de telle sorte que commencé au refroidissement à la température T, il n'est terminé qu'à une température T′ notablement inférieure à T.

1° Courbes de refroidissement. — Le refroidissement d'une petite masse d'alliage varie d'une manière continue avec le temps, si l'alliage ne subit, dans l'intervalle des températures considérées, aucune

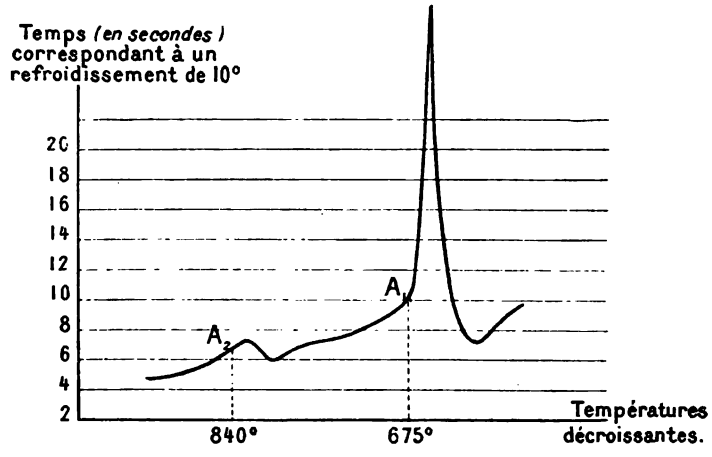

Fig. 111. — Forme des points critiques sur les courbes de refroidissement.

transformation. On peut suivre ce refroidissement, en observant les variations de température d'un pyromètre électrique dont le couple est logé dans une cavité de l'alliage. Tout point singulier dans la courbe de refroidissement correspond à un point de transformation.

La courbe de refroidissement peut être établie de deux manières différentes.

1° On observe la température à des intervalles de temps réguliers, de dix secondes en dix secondes, par exemple, et en portant les températures sur les ordonnées d'un diagramme dont les abscisses sont les temps, on obtient la courbe proprement dite de refroidissement en fonction du temps.

Si l'on dispose d'un appareil enregistreur, cette courbe peut être directement tracée par l'appareil lui-même.

Une transformation qui s'effectue à une température déterminée

donne dans la courbe soit une simple discontinuité, soit un palier horizontal dont la longueur est proportionnelle à la masse de l'alliage. Quelquefois ce palier, bien qu'existant, est difficilement reconnaissable.

2° Un autre procédé d'observation accuse d'une manière beaucoup plus nette les points de transformation. On prend pour abscisses les températures décroissantes et pour ordonnées les temps mis par le métal à se refroidir d'un certain nombre de degrés, 5° ou 10° par exemple.

Dans ces conditions, un ralentissement dans le refroidissement, correspondant à un dégagement de chaleur à la température de transformation, donne un point singulier où la courbe se relève brusquement pour s'abaisser presque aussi brusquement une fois la transformation terminée. La figure 111 montre la forme de la courbe ainsi obtenue en refroidissant un acier peu carburé. Le point A_2 correspond à une transformation allotropique du fer, le point A_1 indique la température de transformation du carbone dissous à l'état de carbone combiné.

Mode opératoire. — Le dernier procédé d'observation s'applique d'une manière extrêmement simple. On peut simplement mesurer les temps par un appareil récepteur Morse dont on a préalablement réduit la vitesse. Le ruban de papier se déroule proportionnellement au temps, et il suffit de mesurer les distances entre les points marqués pour obtenir le temps écoulé entre l'enregistrement de ces points. L'appareil doit d'abord naturellement être taré à l'aide d'un chronomètre qui permet de mesurer la longueur déroulée dans l'unité de temps.

On chauffe le bloc d'acier, contenant le couple thermo-électrique dans un four tubulaire électrique obtenu en enroulant un fil métallique résistant autour d'un tube de porcelaine (fig. 112). Le passage du courant dans le fil produit une température plus ou moins élevée suivant la force électromotrice du courant, la résistance spécifique et la longueur du fil.

Quand la température voulue est atteinte, on arrête le courant, et on observe immédiatement le refroidissement comme il a été précédemment indiqué. Il ne reste plus qu'à établir le diagramme des

observations pour mettre en évidence les points critiques par lesquels l'alliage peut être affecté.

Pour éviter des déviations trop grandes du galvanomètre, le courant thermo-électrique traverse un rhéostat présentant un certain nombre de bobines de résistances tarées. En introduisant l'une ou l'autre de ces résistances dans le circuit, on peut toujours ramener à un angle facilement observable les déviations du galvanomètre, mais la sensibilité de l'appareil diminue avec l'accroissement de résistance.

On peut arriver au même résultat, tout en conservant la même sensibilité pour le galvanomètre d'un bout à l'autre de l'échelle des températures entre lesquelles on opère. Le procédé appliqué par

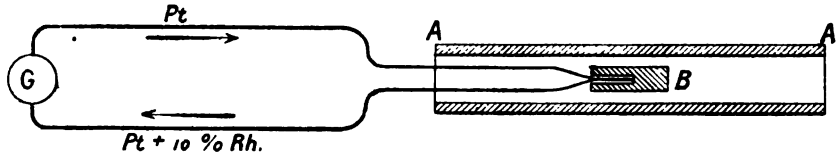

Fig. 112. — Étude du refroidissement d'un alliage par le pyromètre électrique.

Roberts-Austen résout parfaitement la question. Au lieu d'être intercalé sur le circuit principal thermo-électrique, le rhéostat permet de régler l'intensité d'un courant secondaire, produit par une pile de Clarke à grands éléments, et ce courant est envoyé dans le circuit thermo-électrique en sens inverse du courant produit par le couple platine et platine rhodié.

Soit i l'intensité du courant thermo-électrique;

— i' l'intensité du courant produit par la pile après l'introduction du rhéostat disposé pour une résistance déterminée.

La déviation, lue au galvanomètre, est produite par l'intensité $i—i'$, et, quel que soit i' la variation de l'angle de déviation du galvanomètre est la même pour une variation déterminée di du courant thermo-électrique. Quand les déviations produites par ce dernier sont trop grandes, il n'y a qu'à les diminuer en augmentant l'intensité du courant contraire par la diminution de la résistance intercalée.

Si l'on enregistre automatiquement les déviations sur un papier ou sur une plaque photographique qui se déplace d'un mouvement

proportionnel au temps, la disposition précédente permet de maintenir très facilement le point lumineux réfléchi par le miroir du galvanomètre sur le papier ou sur la plaque dont les dimensions peuvent être très réduites. On rétablit ensuite la courbe entière exacte en tenant compte de l'intensité du courant secondaire introduit dans le circuit primitif.

Une autre disposition, représentée dans la figure 113 donne des résultats également très précis. Dans le métal à étudier B est placé un couple thermo-électrique dont le fil platine-rhodium traverse une masse compensatrice C en platine ou en porcelaine. Dans la masse compensatrice, un autre couple A correspond à un second galvanomètre G_2.

Le galvanomètre G_1 donne la température du métal à étudier B,

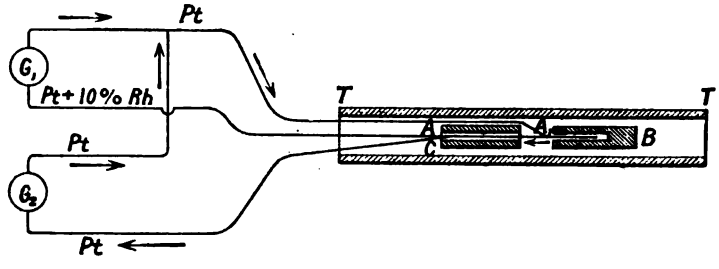

Fig. 113. — Étude du refroidissement d'un alliage par le pyromètre électrique avec masse compensatrice. D'après Roberts-Austen.

le galvanomètre G_2 donne la différence de température entre B et C. La chaleur perdue par B est compensée par celle perdue par C, et la variation brusque de la température par suite des changements moléculaires, n'est aucunement masquée par le refroidissement général de B, puisque le refroidissement de ce système n'a aucune action sur le galvanomètre G_2.

2° Propriétés magnétiques des alliages. — Un assez grand nombre d'alliages sont susceptibles de devenir magnétiques quand on les place à l'intérieur d'un solénoïde, c'est-à-dire à l'intérieur d'une spirale métallique parcourue par un courant électrique.

Sans insister ici sur les diverses mesures qui peuvent être effectuées sur le barreau ainsi aimanté, on peut dire simplement que la déviation d'une aiguille aimantée, placée au voisinage immédiat du

barreau, peut servir à mesurer l'intensité d'aimantation du barreau soumis à l'essai.

Celui-ci est placé dans le champ magnétique terrestre; l'aiguille aimantée, montée sur un pivot en face d'un des pôles du barreau, s'oriente perpendiculairement au barreau quand celui-ci est fortement aimanté.

Il est facile de faire varier la température du barreau et de se rendre compte des modifications qui peuvent se produire dans ses propriétés magnétiques. Le barreau est chauffé dans un tube de porcelaine au moyen d'une spirale de platine parcourue par un courant électrique. Ce courant de chauffage produit en même temps dans le barreau une aimantation induite.

S'il s'agit d'un barreau d'acier, quand la température s'élève suffisamment, le magnétisme induit tombe rapidement à une valeur très faible. Les résultats ainsi obtenus par Mme Curie sur des aciers à différentes teneurs en carbone ont montré que les températures correspondant à la transformation magnétique sont sensiblement les mêmes que les températures auxquelles se manifestent les points de transformation des mêmes aciers au refroidissement.

3° Mesure des dilatations. — Les méthodes de mesure appliquées aux dilatations dans les laboratoires scientifiques sont généralement trop délicates pour être transportées telles quelles dans les laboratoires des usines métallurgiques. L'appareil de H. Le Chatelier, tel qu'il est installé à l'École des Mines de Paris, est cependant suffisamment simple pour être mis entre les mains d'opérateurs même peu expérimentés.

Principe de la méthode. — Le principe de la méthode consiste à comparer la dilatation du métal avec celle d'un corps tel que la porcelaine dure, dont le coefficient de dilatation varie peu d'un échantillon à un autre et reste compris entre 400×10^{-8} et 500×10^{-8}, soit en moyenne (440×10^{-8}).

Le métal et la porcelaine sont à l'état de baguettes de 12 centimètres de longueur portant sur une de leurs faces des repères A et B dont la distance exacte est de 10 centimètres (fig. 114). L'un des repères A de la porcelaine consiste en une arête vive perpendiculaire

au plan médian de la baguette; le repère correspondant du métal est formé par une petite rainure destinée à reposer sur l'arête vive.

La baguette de porcelaine étant disposée horizontalement, on place sur elle la baguette de métal parallèlement, la rainure reposant sur l'arête vive. Les repères des extrémités opposées sont alors l'un en face de l'autre et on place entre eux, comme support, un petit miroir plan *m*, perpendiculaire à la longueur des baguettes, et qui maintient celles-ci parallèles.

Quand les baguettes se dilatent sous l'action de la chaleur, le petit miroir se déplace légèrement, et, si les dilatations sont différentes, il prend une inclinaison facile à déterminer par le déplace-

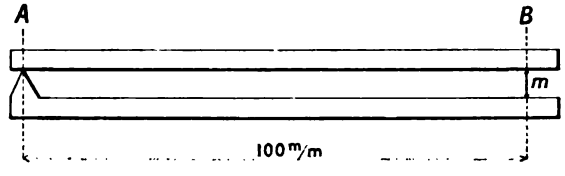

Fig. 114. — Schéma de la disposition des baguettes de dilatation.

ment d'un rayon lumineux réfléchi sur une règle graduée, et cette inclinaison peut servir à mesurer la différence d'allongement des deux barrettes.

Si l'on désigne par d le déplacement du point lumineux sur la règle graduée, par D la distance de cette règle au miroir, et par α l'angle d'inclinaison du miroir, on a :

$$\text{tg } 2\alpha = \frac{d}{D} \tag{50}$$

Soit δ la différence d'allongement des barrettes entre les repères, h la hauteur du miroir, égale à la distance verticale des barrettes, on a :

$$\text{tg } \alpha = \frac{\delta}{h} \cdot \tag{51}$$

Mais on sait que

$$\text{tg } 2\alpha = \frac{2 \text{ tg } \alpha}{1 + \text{tg}^2 \alpha} \cdot \tag{52}$$

Si l'on remplace tg α par sa valeur, on a finalement :

$$\frac{d}{D} = \frac{2 \delta h}{h^2 + \delta^2}$$

et

$$d = \frac{2\,Dh}{h^2 + \delta^2}\,\delta. \tag{53}$$

Il est facile de construire la courbe des variations de d en fonction de δ.

On peut régler les conditions des essais de telle sorte que :

$$D = 1 \text{ m.}$$
$$h = 0^{m},010$$

et la relation entre δ et d est alors représentée par la courbe ci-dessous (fig. 115).

On voit que, tant que la différence d'allongement est inférieure à

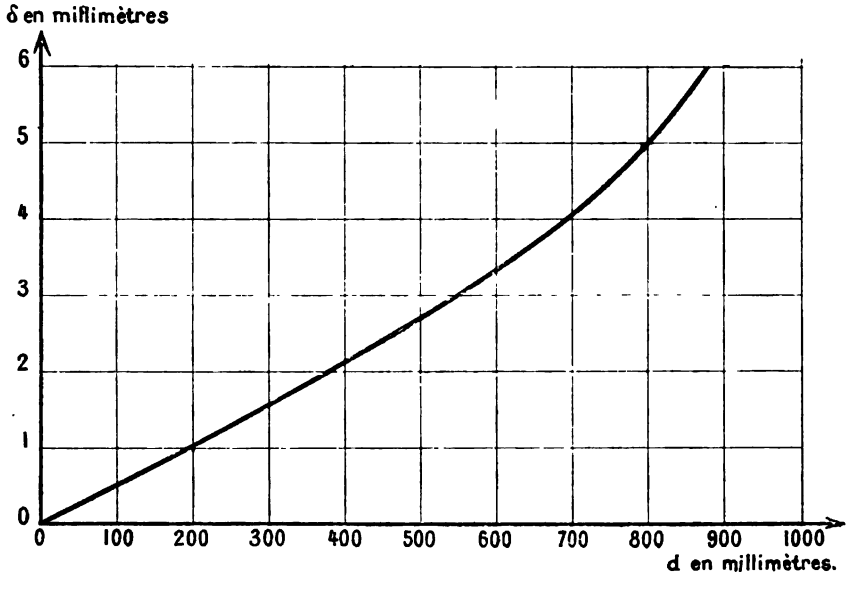

Fig. 115. — Courbe donnant δ en fonction de d.

3 millimètres, la courbe est très sensiblement une droite et les valeurs de δ sont alors données par la relation simple

$$\delta = \frac{h}{2D}\,d \tag{54}$$

ou bien

$$\delta = 0{,}005\,d$$

avec les valeurs numériques choisies.

Les différences d'allongement sont d'ailleurs suffisamment faibles pour que cette formule linéaire puisse être appliquée dans presque tous les cas.

Description des appareils. — L'ensemble de la barrette d'essai et du support est chauffé dans un tube de porcelaine ouvert à ses extrémités. Un repère lumineux, réfléchi par le miroir, est observé à l'aide d'une lunette montée sur une règle graduée, qui sert à mesurer le déplacement de l'image après la dilatation.

a) *Support.* — Le support, en pâte de porcelaine dure et cuit à 1 370°, a été préparé à la manufacture de Sèvres. Sur sa face supérieure, il porte, à une extrémité, une saillie prismatique dont l'arête vive supérieure, horizontale et normale à la longueur du support, constitue l'un des repères. L'autre extrémité a été usée de manière

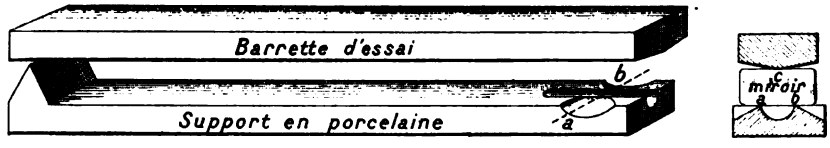

Fig. 116. — Vue perspective et coupe transversale des baguettes de dilatation.

à ne laisser subsister, à l'endroit du repère, que deux arêtes vives parallèles à la longueur du support, dans le plan de la face supérieure (fig. 116). C'est sur ces arêtes vives, normalement à leur direction, que vient reposer le bord inférieur du petit miroir dressé verticalement qui soutient à cette extrémité la barrette à essayer. Le miroir peut osciller sur ces deux points *a* et *b* qui constituent une charnière bien fixe et un repère bien déterminé.

b) *Barrettes d'essai.* — Les barrettes de 0,12 m. ont environ 10 millimètres de largeur sur 5 d'épaisseur. A une extrémité, sur la face regardant le support, on pratique la rainure destinée à reposer sur l'arête du prisme de porcelaine; on abat légèrement les arêtes de la même face à l'autre extrémité, de manière à dessiner une arête dirigée sensiblement suivant l'axe de la barrette. C'est par cette arête *c* que la barrette repose sur le miroir.

c) *Miroir.* — Le miroir doit résister à l'action d'une température

élevée. Il pourrait être fait en argile réfractaire finement pulvérisée et cuite à 1600°, qui est susceptible de prendre un beau poli. On peut aussi se servir de miroirs en silice fondue au four électrique.

Le miroir est taillé avec une épaisseur de 1 millimètre environ; l'une des faces est soigneusement polie et les arêtes de l'autre face sont abattues de telle sorte que les arêtes de la face réfléchissante soient nettes et vives et puissent venir se poser d'une manière tout à fait précise sur les repères du support et de la barrette.

Le miroir est placé verticalement, entre le support et la barrette. Il repose sur celui-là par deux points *a* et *b* formant charnière; il supporte celle-ci par un point *c* bien défini et se trouve entraîné par ses mouvements de dilatation (fig. 116).

d) *Appareil de chauffage.* — La barrette et le support sont introduits dans un tube de porcelaine qui doit rester parfaitement hori-

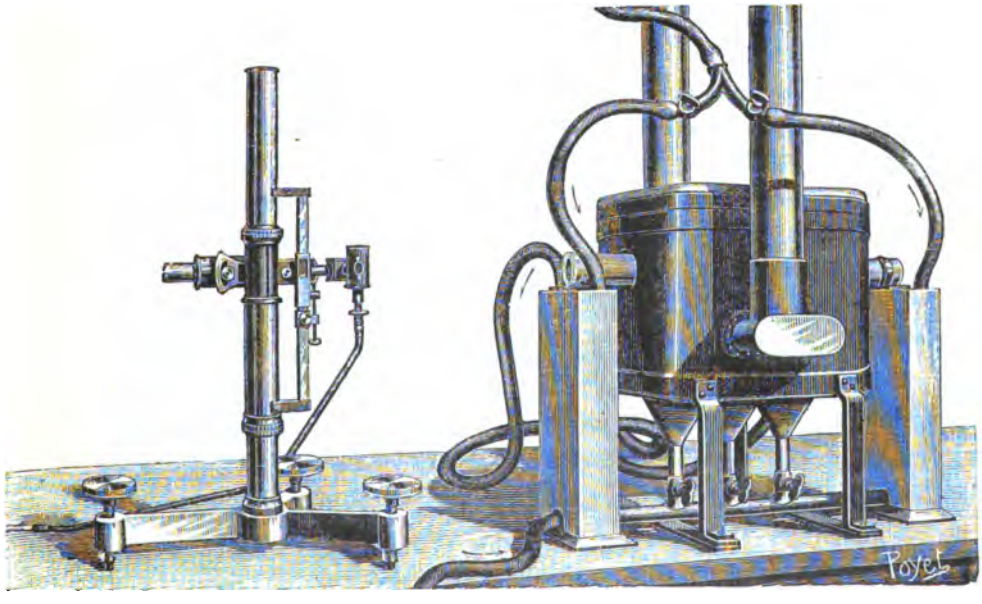

Fig. 117. — Four Mermet et appareil de mesure pour l'étude de la dilatation des métaux.

zontal dans le chauffage. A cet effet, ce tube est nécessairement indépendant du four dans lequel il est disposé. Ses extrémités sortent du four et reposent sur des appuis de hauteur invariable malgré le rayonnement du four. Ces appuis sont constitués par deux boîtes

en zinc, à circulation d'eau, dont la température reste bien constante. Le tube n'a ainsi aucun contact avec le four ; il est scellé sur l'une des boîtes par du ciment, l'autre extrémité repose sur la seconde boîte par l'intermédiaire d'un petit rouleau d'acier qui permet le libre jeu des dilatations.

Pour chauffer le tube on peut employer soit un four à gaz tel que le four Mermet à trois becs (fig. 117), soit disposer autour du tube un petit four électrique chauffé par le passage d'un courant dans un fil de platine enroulé autour du tube.

Les températures sont mesurées par un pyromètre thermo-électrique de Le Chatelier dont le couple est disposé un peu en arrière du miroir.

Quand le tube est chauffé dans un four à gaz, on le protège contre l'action directe de la flamme des becs en l'entourant d'un tube de terre réfractaire, de diamètre plus grand. On tasse de l'amiante dans l'intervalle entre les deux tubes.

e) *Appareil de mesure.* — Cet appareil doit permettre de mesurer le déplacement vertical d'une image lumineuse réfléchie par le miroir de silice et observée à l'aide d'une lunette (fig. 116).

L'image lumineuse est celle d'un trait tracé sur un prisme à arêtes verticales, qui envoie sur le miroir la lumière produite par un bec de gaz. On regarde avec une lunette munie d'une croisée de fils.

Avant de chauffer, on fait coïncider la croisée de fils avec l'image du trait; quand la température voulue est atteinte, on amène de nouveau la coïncidence, ce qui exige un certain déplacement vertical relatif de la lunette ou du prisme. Ce déplacement vertical est précisément la longueur à mesurer; il est plus commode de déplacer le trait lumineux et de laisser la lunette fixe plutôt que de procéder de la manière inverse.

L'instrument de mesure comporte alors simplement une lunette et un prisme à arêtes verticales sur lequel est tracé un trait horizontal. Ces deux appareils sont montés sur une règle verticale graduée; la lunette est fixe, le prisme peut se déplacer sur la règle et un vernier permet d'apprécier le dixième de millimètre.

L'ensemble est porté par un tube qui peut coulisser sur une tige verticale munie d'un trépied à vis calantes. Une fois l'appareil con-

venablement réglé, la mesure consiste simplement à lire la hauteur verticale dont on a déplacé le prisme pour amener de nouveau la coïncidence du trait tracé sur ce dernier et de la croisée de fils de la lunette.

La méthode de H. Le Chatelier a été légèrement modifiée dans les essais de dilatation pratiquées également sur les aciers par G. Charpy et L. Grenet.

L'appareil de chauffage est un tube en terre réfractaire entouré d'une spirale de platine dans laquelle passe un courant électrique. On enroule autour du tube un cordon d'amiante, en ayant soin d'augmenter l'épaisseur vers les extrémités pour compenser leur influence refroidissante.

La barrette d'essai a une longueur de 0,06 m.; sa température est indiquée par trois pyromètres qui donnent les températures du milieu et des extrémités. La différence entre les températures ne dépasse pas 5° à 6°. Le support de porcelaine ne repose pas sur le tube chauffé; c'est une tige qui traverse le tube de part en part et qui repose sur deux supports extérieurs.

Le support de porcelaine et la barrette d'essai sont disposés symétriquement par rapport à l'axe du four et à égale distance des parois, ce qui est nécessaire pour que leurs températures soient égales.

On détermine la dilatation du support en la comparant avec celle d'une barrette de quartz taillée parallèlement à l'axe. Si l'on admet que, dans ces conditions, le quartz ait un coefficient de dilatation moyen de 0,70 pour cent entre 15° et 57°, on trouve pour le coefficient de dilatation de la porcelaine le nombre 4×10^{-6}.

CHAPITRE XVI

LAITIERS ET SCORIES

I. — Propriétés générales des laitiers et des scories.

ROLE DES LAITIERS ET DES SCORIES EN MÉTALLURGIE

Les premières opérations que subit un minerai au cours de son traitement métallurgique ont pour but d'isoler le métal brut ou l'un de ses composés, en le séparant des gangues qui l'accompagnent. Quelquefois, la séparation peut être faite par volatilisation du métal ou d'un composé métallique, comme cela a lieu dans la préparation du zinc, du mercure, du cadmium, de l'oxyde d'antimoine, du nickel carbonyle; d'autres fois le métal, dissous dans une solution convenablement choisie, est enlevé aux minerais par simple lixiviation, et il en est ainsi souvent pour l'or, l'argent et le cuivre.

De tels procédés de volatilisation, de dissolution et aussi de liquation (bismuth) ne sont applicables que dans certains cas spéciaux. Le plus souvent, le métal ne peut être isolé que par la fusion complète du minerai. Cette opération est conduite de telle sorte que, dans le récipient où elle s'effectue, le métal s'isole et se sépare des gangues par différence de densité. Le bain métallique est alors recouvert par les gangues fondues, qui constituent ce qu'on appelle les *laitiers* et les *scories*.

Pour que ces gangues puissent être fondues dans les conditions de température où s'effectue la séparation du métal, il est généralement nécessaire de mélanger aux minerais certaines autres substances minérales, désignées sous le nom de *fondants*. Ceux-ci apportent aux gangues les éléments qui leur manquent, et facilitent la fusion en donnant des solutions liquides dont le point de solidification est notablement abaissé.

Les laitiers et scories ainsi formés sont des solutions mutuelles de silice, d'alumine, de chaux, de magnésie, d'oxyde ferreux, de baryte ; ils se séparent du métal ou du composé métallique plus lourds, par simple décantation. Leur production a pour effet de concentrer le métal dans un premier produit, encore assez impur, qui, suivant sa composition, porte le nom de *matte* quand c'est un sulfure, de *speiss* quand c'est un arséniosulfure, de *fonte* quand le métal ou l'alliage contient du carbone, du silicium ou du phosphore. On obtient des mattes dans le traitement des minerais de cuivre sulfurés, des speiss lorsque les sulfures sont accompagnés d'arséniures, des fontes dans la fusion au haut fourneau de tous les minerais de fer.

Séparer les gangues à la fusion avec addition de fondants appropriés, tel est le principal objet de la formation des laitiers et scories dans les opérations connues en métallurgie sous les noms de *fonte de concentration* et de *fusion réductive*.

Il est rare qu'on se contente de borner là leur action. Les minerais contiennent certains éléments qui peuvent s'unir au métal pour altérer ses qualités et le rendre même impropre aux usages industriels. Les fontes de fer n'ont guère d'utilisation pratique que si elles ne contiennent que de faibles quantités de soufre ; le laminage et l'étirage du cuivre exigent que celui-ci soit à peu près exempt de soufre et d'arsenic. Pour empêcher l'union de tels éléments au métal, on demande, en certains cas, aux laitiers et aux scories de les entraîner soit en dissolution, soit à l'état de combinaison. C'est ainsi une véritable épuration chimique du métal qu'on exige de ces produits, et il faut que les additions des fondants soient alors convenablement calculées pour que le corps fondu puisse absorber ou dissoudre les impuretés nuisibles.

Dans un grand nombre d'opérations métallurgiques, l'élimination de certains éléments est même le seul but qu'on poursuit en produisant des scories et des laitiers. Tel est le cas dans presque toutes les opérations qui ont pour effet de transformer les métaux bruts, obtenus par fusion des minerais, en métaux marchands. Tantôt il s'agit d'une action oxydante, par exemple dans l'oxydation du carbone, du silicium, du manganèse que tiennent les fontes traitées pour fer au four à puddler ou au four Martin-Siemens ; tantôt le laitier intervient comme réactif basique destiné à s'emparer de la silice et de l'acide

phosphorique produits par l'oxydation du silicium et du phosphore, et à les incorporer à l'état de silicates et de phosphates basiques, irréductibles dans les conditions de l'opération.

Tandis que dans la fusion des minerais les laitiers et scories sont des produits obligés, on les forme au contraire de toutes pièces par des additions convenables dans les opérations d'affinage.

Le rôle des laitiers et des scories, particulièrement important dans la métallurgie du fer et dans celles du plomb et du cuivre est donc double. Il comprend :

1° Séparation par différence de densité du métal ou d'un de ses composés fondus, des gangues également fondues ;

2° Action chimique sur le métal pour lui enlever certains éléments nuisibles et produire ce qu'on appelle l'*affinage*.

Ces deux actions, essentiellement différentes, se produisent tantôt séparément, tantôt simultanément dans une opération. Elles exigent pour chaque laitier, pour chaque scorie, certaines compositions chimiques bien définies, et, pour les régler, il est indispensable de connaître les propriétés des principaux laitiers et scories qu'on est amené à produire ou à faire intervenir dans les opérations métallurgiques.

CLASSIFICATION DES LAITIERS ET DES SCORIES

Les noms de *laitiers* et *scories* ne s'appliquent pas indifféremment à toutes les matières fondues qu'on obtient par la fusion des gangues.

Les *laitiers* sont des solutions de bases terreuses ne contenant qu'une faible quantité d'oxydes métalliques. Ils sont *alumineux*, *calcaires* ou *calciques*, *magnésiens*, *barytiques*, etc. Ce sont généralement des *solutions complexes*, contenant au moins trois oxydes à fonction acide ou basique, par exemple, la silice, la chaux et l'alumine.

On appelle *scories*, les solutions d'oxydes métalliques contenant peu de bases terreuses. D'après la prédominance de tel ou tel métal, on distingue les scories *ferreuses*, *manganésées*, *plombeuses*, *zinciques stanneuses* ou *stanniques*, etc.

On définit généralement les laitiers et les scories par le rapport de

l'oxygène de la silice à l'oxygène des bases, représenté par $\frac{O_s}{O_b}$. Ce rapport est appelé ici l'*indice* du laitier ou de la scorie. On le désigne aussi par *degré* ou par *ordre* du silicate. Quelquefois on adopte la notation $Si^m B^n$ dans laquelle le rapport $\frac{m}{n}$ est égal à l'indice.

La désignation, par laquelle on qualifie les laitiers, exprime ainsi non pas le rapport des poids atomiques de la silice et des bases, mais bien celui des proportions d'oxygène contenues dans la silice et dans les bases.

Quand il s'agit de composés définis, tels que la plupart des silicates cristallisés qu'on rencontre dans la nature, on leur donne des noms spéciaux suivant leur indice. Les *protosilicates*, aussi appelés en Allemagne *monosilicates* ou *singulosilicates* ont un indice égal à l'unité. On distingue les autres silicates par les préfixes *sous*, *sesqui*, *bi*, *tri*, etc. Enfin on a quelquefois désigné les protosilicates sous le nom de *orthosilicates*, et les bisilicates sous celui de *métasilicates*.

Les principaux silicates sont alors définis comme suit :

QUALIFICATION	INDICE	FORMULE CHIMIQUE		NOTATION symbolique.
		Protoxydes.	Sesquioxydes.	
Sous-silicates.	0,50	$4CaO, SiO^2$	$4Al^2O^3, 3SiO^2$	SiB^2
	0,75	$8CaO, 3SiO^2$	$8Al^2O^3, 9SiO^2$	Si^3B^4
Protosilicate	1,00	$2CaO, SiO^2$	$2Al^2O^3, 3SiO^2$	SiB
Sesquisilicate.	1,50	$4CaO, SiO^2$	$4Al^2O^3, 3SiO^2$	Si^3B^2
Bisilicate	2,00	CaO, SiO^2	$Al^2O^3, 3SiO^2$	Si^2B
Trisilicate	3,00	$2CaO, 3SiO^2$	$2Al^2O^3, 9SiO^2$	Si^3B

L'usage a généralement prévalu d'adopter les mêmes désignations pour les laitiers et les scories, et il en résulte qu'on se fait parfois des idées inexactes sur leur manière d'être. Ces corps ne sont qu'exceptionnellement des composés définis; ce sont toujours des *solutions mutuelles des éléments constituants eux-mêmes ou des divers composés définis auxquels ils peuvent donner lieu.*

Pour éviter toute confusion, il semble qu'on puisse adopter pour les scories et laitiers de divers indices, les qualifications de laitier protosilicaté, scorie bisilicatée, etc., étant bien entendu que ces mots s'appliquent à des solutions et non à des composés définis.

CALCUL DE LA COMPOSITION CENTÉSIMALE

La qualification des laitiers et scories ainsi comprise ne donne pas les teneurs pour cent des divers éléments constituants. Pour calculer la composition d'un lit de fusion correspondant à un laitier déterminé, il est indispensable de fixer d'abord la composition centésimale de celui-ci.

Cette composition centésimale varie naturellement, pour un laitier d'indice fixé, avec la nature des bases ; c'est ainsi qu'un laitier protosilicaté calcique contient 35 p. 100 de silice, tandis que la scorie protosilicatée ferreuse n'en contient que 29,4.

Les calculs sont assez longs ; ils peuvent être beaucoup simplifiés par l'usage de tables et de formules depuis longtemps établies.

1° *Poids équivalents de la silice et des bases.* — Les tableaux suivants indiquent les poids équivalents de la silice et des bases entrant dans les principaux laitiers ; le tableau A donne les poids de silice correspondant à l'unité de poids de base, le tableau B donne le poids des bases par unité de poids de silice.

A. — *Poids de silice par unité de poids de base.*

ÉLÉMENTS	PROTOSILICATE $\frac{Os}{Ob} = 1$	SESQUISILICATE $\frac{Os}{Ob} = \frac{3}{2}$	BISILICATE $\frac{Os}{Ob} = 2$
Baryte (BaO)	0,196	0,294	0,392
Oxyde ferreux (FeO)	0,416	0,625	0,883
Oxyde manganeux (MnO)	0,422	0,633	0,845
Chaux (CaO)	0,535	0,803	1,070
Magnésie (MgO)	0,750	1,125	1,500
Alumine (Al^2O^3)	0,873	1,310	1,747

B. — *Poids de base par unité de poids de silice.*

ÉLÉMENTS	PROTOSILICATE	SESQUISILICATE	BISILICATE
Alumine (Al^2O^3)	1,14	0,76	0,57
Magnésie (MgO)	1,33	0,88	0,66
Chaux (CaO)	1,86	1,24	0,93
Oxyde manganeux (MnO)	2,36	1,57	1,18
Oxyde ferreux (FeO)	2,40	1,60	1,20
Baryte (BaO)	5,10	3,40	2,55

Les gangues des minerais à traiter ont rarement par elles-mêmes la composition voulue pour donner, par la fusion, le laitier d'indice déterminé qu'on se propose d'obtenir. Si l'on veut par exemple produire un laitier protosilicaté, parmi les diverses matières à fondre les unes ont une teneur en silice plus élevée qu'il ne convient, les autres, au contraire, sont trop basiques. Un mélange convenable peut être sans doute préparé pour donner exactement le laitier voulu, mais il faut auparavant calculer les proportions dans lesquelles les diverses matières doivent intervenir dans le mélange. C'est là ce qu'on appelle le *calcul du lit de fusion;* il se fait facilement en utilisant les coefficients des tableaux A et B.

Application au calcul d'un lit de fusion. — Si l'on considère un minerai M, destiné à la fusion, il contient comme gangues, de la silice, de l'alumine et diverses autres bases dont on connaît, par l'analyse, la proportion dans 100 parties de gangues.

Soit S_a la teneur p. 100 en silice du minerai.

Chaque base, considérée dans 100 parties de gangues, correspond à une certaine quantité de silice qu'on détermine par la première colonne du tableau A. La somme de ces quantités de silice, pour toutes les bases, peut être désignée par S_b. S'il s'agit d'obtenir un laitier protosilicaté, c'est la quantité de silice correspondant, dans le protosilicate, à l'ensemble des bases contenues dans 100 parties des gangues à scorifier.

Si $S_a > S_b$ les gangues du minerai M contiennent plus de silice qu'il n'en faut pour former un protosilicate. C'est l'inverse si $S_a < S_b$.

Dans le premier cas, on peut poser $S_a - S_b = s_a$; dans le second $S_b - S_a = s_b$.

s_a représente la quantité de silice en plus de celle nécessaire pour former avec les bases de M un laitier protosilicaté ; s_b la quantité de silice en moins de celle nécessaire pour donner le même laitier.

Les minerais et les fondants dont on dispose pour la fusion peuvent alors être classés en deux catégories. Les uns, M^a_1 M^a_2 M^a_3... contiennent des quantités s_a^1, s_a^2, s_a^3... de silice en plus ; les autres M^b_1 M^b_2, M^b_3... contiennent des quantités s_b^1, s_b^2... de silice en moins. Si l'on mélange des poids respectifs α_1, α_2, α_3... des minerais M^a_1, M^a_2, M^a_3... et des poids β_1, β_2, β_3... des minerais M^b_1, M^b_2,

M^b_3..., le laitier résultant de la fusion des gangues contient, en plus ou en moins de celle nécessaire pour un protosilicate, une quantité de silice égale à

$$(\alpha_1 s_1^a + \alpha_2 s_2^a + \alpha_3 s_3^a + \ldots) - (\beta_1 s_1^b + \beta_2 s_2^b + \ldots).$$

Pour que le laitier soit protosilicaté, il est donc nécessaire et suffisant de prendre les poids α_1 α_2... β_1 β_2..., de manière qu'ils satisfassent à la relation :

$$(\alpha_1 s_1^a + \alpha_2 s_2^a + \alpha_3 s_3^a + \ldots) - (\beta_1 s_1^b + \beta_2 s_2^b + \ldots) = 0.$$

C'est la seule relation nécessaire qui relie entre elles les variables indéterminées α_1 α_2... β_1 β_2..., dont le nombre est égal au nombre des substances à fondre. On peut alors les astreindre à satisfaire à d'autres conditions ; on choisit par exemple un lit de fusion dont le prix de revient soit le plus faible possible et qui donne un laitier avec un point de fusion voisin d'une température déterminée.

2° *Loi du remplacement des bases.* — Dans certains cas, il est utile, tout en conservant au laitier la même dénomination et le même *indice*, de substituer, par exemple à une partie de la chaux, d'autres bases telles que l'oxyde ferreux ou l'alumine.

Ce remplacement, partiel ou total, exige une modification dans la teneur en silice pour que l'*indice* ne soit pas changé.

Qu'on suppose un laitier formé par la dissolution mutuelle de la silice et de deux bases. Les teneurs pour cent en silice et en chacune des bases sont respectivement a, b, c, et l'on a par suite :

$$a + b + c = 100.$$

Soit A, B, C, les poids atomiques de la silice et des bases ; on peut écrire :

$$a = m\mathrm{A} \quad b = n\mathrm{B} \quad c = p\mathrm{C}$$

m, n, p étant des coefficients numériques déterminés par les rapports $\frac{a}{\mathrm{A}}$, $\frac{b}{\mathrm{B}}$, $\frac{c}{\mathrm{C}}$.

Si l'on désigne par i l'indice du laitier, on a :

$$\frac{\mathrm{O}_s}{\mathrm{O}_b} = \frac{m\ 2 \text{ fois le poids atomique de l'oxygène}}{(n+p) \times 1 \text{ fois le poids atomique de l'oxygène}} = \frac{2\,m}{n+p} = i.$$

On déduit de là :

$$\frac{2\,\frac{a}{A}}{\frac{b}{B}+\frac{c}{C}} = i \text{ ou bien } \frac{2\,a}{A\,i} = \frac{b}{B} + \frac{c}{C}$$

mais

$$c = 100 - a - b$$

et la relation précédente peut alors s'écrire :

$$(\alpha) \qquad a\left(\frac{2}{i}\,\frac{1}{A} + \frac{1}{C}\right) = \frac{100}{C} + b\left(\frac{1}{B} - \frac{1}{C}\right).$$

On déduit de là que la variation de la teneur en silice quand on fait varier la teneur de la base B aux dépens de la base C, est égale à la variation de teneur de la base B multipliée par un coefficient numérique égal en valeur et en signe à :

$$(\beta) \qquad \frac{\frac{1}{B} - \frac{1}{C}}{\frac{2}{i}\,\frac{1}{A} + \frac{1}{C}}$$

et qui dépend exclusivement de l'indice du laitier et des poids atomiques des bases.

On voit de plus que la teneur a en silice d'un silicate simple, dont la base a un poids atomique C, est déterminée par la relation :

$$(\gamma) \qquad a\left(\frac{2}{i}\,\frac{1}{A} + \frac{1}{C}\right) = \frac{100}{C}.$$

Les poids atomiques des principaux éléments qui entrent dans la composition des laitiers sont indiqués ci-après :

ÉLÉMENTS	POIDS ATOMIQUES	INVERSES
Silice (SiO^2)	60,4	0,0165
Chaux (CaO)	56	0,0178
Magnésie (MgO)	40,36	0,0247
Baryte (BaO)	153,4	0,0065
Oxyde manganeux (MnO)	71	0,0141
Oxyde ferreux (FeO)	72	0,0139
Alumine ($\frac{1}{3}$ Al^2O^3)	34,07	0,0293

Applications. — La relation (γ) appliquée aux *laitiers calciques* et aux *scories ferreuses* donne pour les teneurs en silice les chiffres suivants :

INDICE	TENEURS POUR CENT EN SILICE		OBSERVATIONS
	Laitiers calciques.	Scories ferreuses.	
0,75	28,8	24,2	Sous-silicates.
1	35,0	29,4	Protosilicates.
1,5	44,7	38,5	Sesquisilicates.
2	51,8	45,5	Bisilicates.
2,5	57,2	51,3	
3	62,0	55,6	Trisilicates.
3,5	65,2	59,5	
4	68,2	62,5	

L'expression (β), qui représente le coefficient numérique par lequel il faut multiplier les variations de teneur d'une base pour avoir les variations correspondantes de la teneur en silice, a été calculée dans quelques cas et prend les valeurs indiquées dans le tableau suivant :

INDICE	REMPLACEMENT DE LA CHAUX (CaO) PAR			
	Oxyde ferreux (FeO)	Magnésie (MgO)	Baryte (BaO)	Alumine $\left(\frac{1}{3}\ Al^2O^3\right)$
0,75	— 0,0630	+ 0,118	— 0,183	+ 0,186
1	— 0,0770	+ 0,136	— 0,222	+ 0,227
1,5	— 0,0975	+ 0,173	— 0,282	+ 0,288
2	— 0,114	+ 0,201	— 0,330	+ 0,335
2,5	— 0,126	+ 0,222	— 0,365	+ 0,372
3	— 0,136	+ 0,240	— 0,392	+ 0,400

La composition centésimale des laitiers alumino-calciques et des scories ferro-calciques, qui jouent un rôle très important dans la fusion des minerais de fer et des minerais de plomb, peut être facilement calculée à l'aide des chiffres des tableaux précédents.

Les teneurs pour cent obtenues sont :

PROTOSILICATES ALUMINO-CALCIQUES			PROTOSILICATES FERRO-CALCIQUES		
Al^2O^3	SiO^2	CaO	FeO	SiO^2	CaO
5	35,7	59,3	10	34,3	55,7
10	36,3	53,7	20	33,6	46,4
15	37,0	48,0	30	33,0	37,0
20	37,7	42,3	40	32,3	27,7
25	38,4	36,6	50	31,6	18,4

3° *Représentation graphique des laitiers et scories à trois constituants.* — On peut appliquer à la composition centésimale de ces corps la représentation graphique triaxiale déjà indiquée pour les

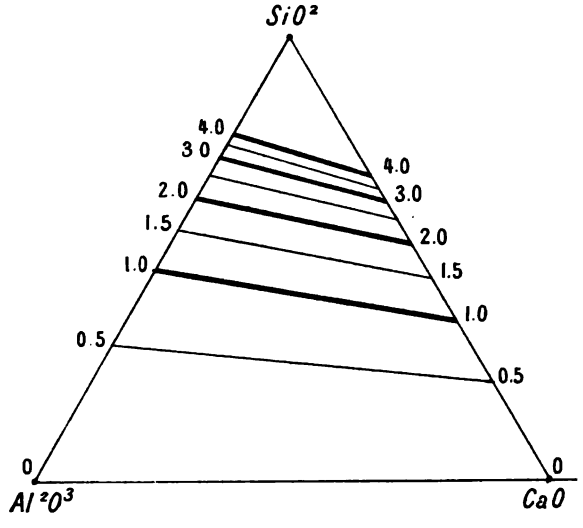

Fig. 118. — Abaque des indices des *silicates alumino-calciques.*

alliages ternaires. Le laitier ou la scorie est représenté, à l'intérieur d'un triangle équilatéral, par un point dont les distances aux côtés du triangle sont proportionnelles aux teneurs des trois éléments.

Les laitiers et scories dont l'indice est le même sont représentés par des points en ligne droite. Des abaques simples permettent alors de trouver la composition d'un laitier d'indice déterminé dont on connaît soit la teneur pour cent en l'un des éléments, soit le rapport moléculaire ou le rapport en poids des deux bases qui accompagnent la silice.

Les abaques ci-dessous sont relatifs, l'un aux laitiers alumino-calciques, l'autre aux scories ferro-calciques (fig. 118 et 119).

Si, en chaque point du triangle, on élève à son plan une perpendiculaire sur laquelle on prend une longueur proportionnelle à la température de fusion, le lieu des extrémités de ces perpendiculaires est

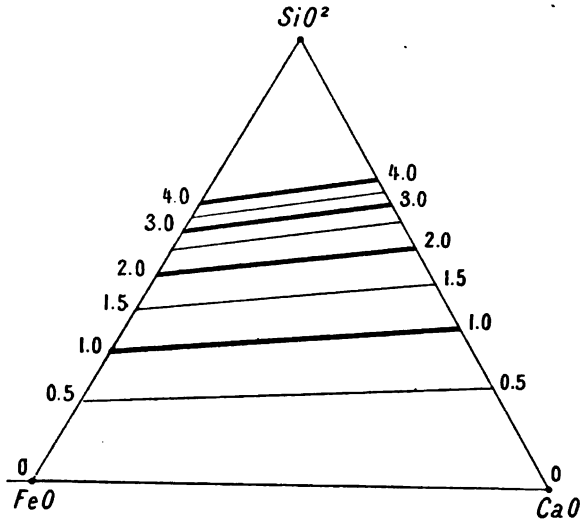

Fig. 119. — Abaque des indices des *silicates ferro-calciques.*

une surface qu'on peut désigner sous le nom de *surface de fusibilité*. La projection des lignes de niveau de cette surface sur le plan du triangle donne les *courbes de fusibilité*.

LAITIERS ET SCORIES A L'ÉTAT SOLIDE

Constituants et phases. — Les principaux éléments constituants qui entrent dans les laitiers et les scories sont :

Pour les laitiers de haut fourneau : la silice, l'alumine, la chaux, la magnésie, l'oxyde manganeux, quelquefois la baryte ;

Pour les scories de la fusion du cuivre et du plomb : la silice, la chaux, l'oxyde ferreux, l'oxyde manganeux, souvent l'alumine, la baryte, l'oxyde de zinc.

Rarement ces constituants sont combinés ou dissous de manière à donner une matière solide homogène, n'offrant qu'une seule phase.

Quelques laitiers très siliceux, et aussi certains laitiers alcalins analogues à du verre, se présentent avec un tel caractère, mais généralement l'observation à l'œil ou au microscope montre un agrégat de plusieurs phases, dont le nombre et la disposition varient suivant la manière dont s'effectue le refroidissement. Brusquement refroidis, les laitiers sont amorphes et présentent une structure homogène ; ils sont alors formés par une solution solide des divers constituants. Un refroidissement lent a au contraire pour effet de multiplier les phases, qui s'isolent en cristaux plus ou moins nets.

Ces différences de structure dans les laitiers ou scories solidifiés ont une grande importance au point de vue de l'utilisation industrielle de ces sous-produits ; elles sont sans effet sur l'opération métallurgique en elle-même.

Il semble par suite inutile d'insister sur la description des laitiers solides, il suffit d'indiquer les phases que révèle l'examen microscopique, et les principales propriétés physiques.

Ces phases peuvent être divisées en trois groupes : les *silicates*, les *silico-aluminates*, les *aluminates* ou *spinelles*. Dans certains laitiers spéciaux, on trouve des *phosphates*, des *sulfures*, quelquefois des *tungstates*, des *titanates*. Ces différents corps existent soit à l'état de phases cristallisées, soit à l'état de solutions solides plus ou moins vitreuses, qui, le plus souvent, ne sont pas en état d'équilibre stable et qui se transforment lentement par suite du phénomène connu sous le nom de *dévitrification*.

a) *Silicates*. — Les silicates cristallisés dont la présence a été signalée, sont surtout des protosilicates et des bisilicates. Les premiers sont du *genre péridot* et cristallisent dans le système du prisme rhombique ; tels sont l'*olivine*, $2(Mg,Fe)O,SiO^2$; — la *fayalite*, $2(Mn,Fe)O, SiO^2$; — la *téphroïte*, $2\ MnO, SiO^2$; — la *monticellite*, $2(Ca,Mg)O,SiO^2$; — la *willémite*, $2ZnO, SiO^2$.

Parmi les bisilicates, on trouve des minéraux très variés. Le *genre enstatite*, constitué par des silicates où la magnésie prédomine beaucoup sur la chaux et qui cristallisent dans le système rhombiqne, est représenté par l'*enstatite*, MgO,SiO^2 ; — l'*hypersthène* et la *bronzite* $(Fe,Mg)O,SiO^2$. Comme silicate calcique, on trouve la *wollastonite*, CaO, SiO^2, qui cristallise dans le système monoclinique, ainsi

qu'un autre silicate de même composition qui cristallise dans le système rhombique.

Parmi les autres silicates où la chaux domine sur la magnésie et qui cristallisent dans le système monoclinique, il faut encore citer l'*augite* $Ca(Mg, Fe)O, SiO^2$ qui appartient au *genre pyroxène*. Enfin on trouve aussi la *rhodonite* MnO, SiO^2, qui cristallise dans le système triclinique.

En dehors des protosilicates et des bisilicates, on a aussi signalé la présence d'un sesquisilicate qui cristallise dans le système quadratique, auquel on a donné le nom d'*akermanite*. Ce minéral ne contient pas d'alumine.

b) *Silico-aluminates.* — Les silico-aluminates signalés sont peu nombreux. On n'a guère observé que la *gehlénite* qui est un silico-aluminate de chaux, du genre grenat, avec 30 p. 100, SiO^2, 22 p. 100 Al^2O^3 et 33 p. 100 CaO, et la *humboldtilite* ou *mélilite* 12 $(Ca, Mg, Ala^2)O, 2(N,Fe^2)O^3, 9SiO^2$, qui cristallise dans le système quadratique et appartient au *genre wernérite*. La humboldtilite est très fréquente dans les laitiers de hauts fourneaux.

c) *Spinelles.* — Quant aux spinelles, on les rencontre dans les laitiers et scories très basiques, tenant au moins 30 p. 100 d'alumine plus magnésie. Le plus fréquent est le *fer oxydulé magnétique* ou *magnétite* (Fe^3O^4) qui communique parfois aux scories des propriétés magnétiques.

d) *Phases diverses.* — Enfin dans les scories très acides on trouve des silicates d'indice 3, 4 et même 6, répartis à l'état de *globulites* dans les masses vitreuses.

Parmi les autres phases cristallisées intéressantes, il faut encore citer les *sulfures de calcium, de manganèse, de fer*, qui se rencontrent en cubes ou en globulites dans les scories très basiques.

Ces minéraux s'altèrent à l'air, et, dans les scories abandonnées, on constate la formation de sulfate de chaux, avec dépôt de soufre et dégagement d'hydrogène sulfuré. C'est ainsi que s'explique la mauvaise odeur que répandent certains laitiers à l'air, surtout par temps humide.

Sous l'action de l'eau et de l'acide carbonique, le sulfure se trans-

forme en carbonate de calcium, et en hydrogène sulfuré d'après la réaction :

$$\overset{S}{CaS} + \overset{L}{H^2O} + \overset{G}{CO^2} = \overset{S}{CaCO^3} + \overset{G}{H^2S}$$

Quant à la mise en liberté du soufre, elle résulte de l'oxydation d'un hyposulfite de calcium d'abord formé ; ce qui est représenté par les formules :

$$2\overset{S}{CaS} + 4\overset{G}{O} + \overset{G}{CO^2} = \overset{S}{CaCO^3} + \overset{S}{CaS^2O^3}$$

$$\overset{S}{CaS^2O^3} + \overset{G}{O} = \overset{S}{CaSO^3} + \overset{S}{S}$$

Jusqu'à présent on n'a que rarement observé dans les laitiers des *phosphates cristallisés*. Les scories phosphatées basiques qui résultent de la fabrication de l'acier par le procédé Thomas ou par la fusion sur sole, sont des solutions mutuelles, d'ailleurs peu homogènes, de phosphates de chaux ou d'oxyde de fer dans des silicates basiques de même nature. On a cependant trouvé dans certains laitiers Thomas des phosphures et des phosphates assez bien déterminés. Le mieux caractérisé est le phosphate calcique $4CaO,P^2O^5$, qui se présente sous forme de lamelles ou de prismes de couleur bleue ou brune.

Structure. — D'après la manière dont les diverses phases sont agrégées ensemble, c'est-à-dire d'après leur structure, on peut distinguer les scories et laitiers *vitreux, pierreux,* et *cristallins.*

Seules les scories siliceuses se présentent à l'état vitreux quand elles sont rapidement refroidies. Tel est le cas pour certaines scories de réchauffage du fer, pour les scories d'affinage du cuivre et les laitiers des hauts fourneaux alimentés par du charbon de bois. Quand on fait arriver ceux-ci dans l'eau, s'ils sont peu riches en fer et en manganèse, ils se boursouflent, gonflent, et donnent une matière semblable à la pierre ponce.

Les laitiers vitreux se refroidissent lentement, passent à l'état pierreux avec cassure irrégulière ou grenue. Les laitiers très basiques, à forte teneur en terres alcalines se solidifient à l'état pierreux, même quand le refroidissement est rapide. La présence de l'oxyde ferreux s'accuse alors par une apparence métallique.

La structure cristalline se rencontre surtout dans les scories et laitiers moyens dont l'indice est compris entre 1 et 2 (entre le protosilicate et le bisilicate). Les laitiers siliceux qui passent par l'état

pâteux ne cristallisent que fort rarement, et parmi les laitiers et scories très basiques il n'y a guère que les scories ferreuses qui cristallisent aisément.

Les laitiers pierreux très calcaires, peu alumineux, tenant au moins 45 p. 100 de chaux, se délitent rapidement à l'air. Dans les laitiers de fonte de moulage par exemple, il n'est pas rare de voir les blocs de laitier, non encore solidifiés à l'intérieur, se désagréger et tomber en miettes dans les parties déjà refroidies. Un refroidissement rapide et la présence de la magnésie ont pour effet d'empêcher cette rapide désagrégation.

Poids spécifique. — Le poids spécifique des laitiers et des scories varie surtout avec la proportion d'oxydes lourds qu'ils renferment. Les scories riches en oxydes métalliques ont un poids spécifique qui atteint 5, tandis que celui des laitiers siliceux, des trisilicates par exemple, tombe à 3 et même à 2,5 surtout quand intervient la magnésie.

Les scories lourdes se séparent difficilement des métaux et des mattes, et, avec les minerais pyriteux de cuivre, il est important parfois d'ajouter de la chaux pour diminuer le poids spécifique de la scorie et obtenir une meilleure séparation des grenailles de matte.

Dans la fusion des minerais de plomb, le poids spécifique des scories ferro-calciques est généralement compris entre 3,3 et 4,16. Les derniers chiffres sont déjà trop élevés et, pour une bonne marche, il convient de s'en tenir à un poids spécifique de 3,4 à 3,6.

Couleur. — Les laitiers et les scories montrent les couleurs les plus diverses. Quelques-uns sont blancs comme de la porcelaine, d'autres sont tout à fait noirs. Dans l'intervalle on trouve à peu près toutes les couleurs, entre autres, le rouge, le jaune, le vert, le bleu, le violet. Les teintes les plus fréquentes sont le noir et le vert.

Les bases terreuses et alcalino-terreuses colorent peu les laitiers qui, avec ces seules bases, sont clairs ou tout à fait blancs ; les laitiers très siliceux calciques sont même porcelaniques.

L'oxyde ferreux colore les laitiers en vert, surtout dans les bisilicates et trisilicates. Si la teneur en fer s'élève, le laitier devient tout à fait noir.

L'oxyde manganeux joint à l'oxyde ferreux donne une couleur vert

jaunâtre. Si le manganèse est à l'état de sulfure, la teinte passe au noir. Les silicates de manganèse, riches en manganèse deviennent rapidement noirs à la surface par suite de suroxydation et de transformation de l'oxyde manganeux en bioxyde de manganèse. Si un peu d'oxyde ferreux accompagne beaucoup d'oxyde manganeux, le laitier prend une couleur bleue, surtout quand il renferme un peu de soufre.

Le soufre colore les laitiers en noir.

Quelquefois on attribue la couleur bleue de certains laitiers à la présence de l'acide titanique.

LAITIERS ET SCORIES A L'ÉTAT LIQUIDE

Propriétés générales. — La solution liquide résultant de la fusion des gangues recouvre le bain formé par le métal ou par le composé métallique. Ces deux phases se séparent par suite de leur différence de poids spécifique.

La première qualité d'un laitier à l'état liquide est donc un poids spécifique suffisamment faible par rapport à celui du métal fondu, pour que la séparation ait lieu facilement. Ce n'est pas là une condition suffisante ; un laitier visqueux, beaucoup plus léger que le métal, peut former avec celui-ci une émulsion qui subsiste malgré un repos prolongé. Une grande fluidité est indispensable pour éviter l'entraînement de grenailles de métal, tenues en suspension.

Quelles que soient les précautions prises dans la fusion des minerais de cuivre, de plomb ou d'argent, les scories ferreuses lourdes qu'on est généralement obligé de produire, ne se séparent qu'incomplètement de la matte dans le four même. Dans ce cas on les coule dans des séries de pots spéciaux coniques, où le dépôt de la matte achève de se produire. La partie inférieure des pains ainsi obtenus est cassée et repasse dans le lit de fusion du four.

Un point important à signaler est la différence qui peut exister entre les laitiers et les scories de fours à cuve et ceux des fours à réverbère.

Dans le four à cuve, qu'il s'agisse d'un haut fourneau à fonte ou des fours de fusion des minerais de cuivre, de plomb, d'argent ou de nickel, les laitiers fondus doivent s'écouler par un *trou de coulée*

de faible diamètre qui ne laisse passer que les parties bien liquides. La fluidité du laitier est la condition même de la possibilité de la coulée. Quelques parties quartzeuses ou terreuses mal fondues suffisent pour provoquer un engorgement du four, dont la marche peut être complètement arrêtée.

Le travail est tout autre dans certains fours à réverbère. Au lieu de couler par un trou de coulée, on tire du four, *par-dessus le seuil d'une porte*, à l'aide de râbles et de crochets, la scorie plus ou moins fluide. Celle-ci peut contenir des fragments de quartz non fondus, elle peut être complètement pâteuse, le travail de la coulée n'en est pas rendu beaucoup plus difficile.

La méthode de traitement des minerais de cuivre, dite *méthode galloise*, dans laquelle les minerais sulfurés quartzeux préalablement grillés sont fondus au four à réverbère, montre un bon exemple de telles scories. Les fondeurs de Swansea ont depuis longtemps reconnu qu'avec les minerais très quartzeux, les scories de réverbère pouvaient contenir 50 p. 100 de morceaux de quartz non fondus, sans qu'il en résulte aucun inconvénient.

Dans la fusion de l'acier sur sole au four Martin-Siemens par le procédé basique, on décrasse également le bain métallique en tirant au crochet les laitiers très calcaires, contenant moins de 25 p. 100 de silice et d'acide phosphorique. Ces laitiers, ou plutôt ces *crasses*, comme on les appelle, sont fort peu homogènes, très mal fondues et ne couleraient pas par un trou de coulée ordinaire.

La difficulté rencontrée par les fondeurs des fours à cuve dans la production d'un laitier suffisamment fluide a contribué pour une grande partie à l'établissement des fours dits à *poitrine ouverte*, autrefois à peu près exclusivement en usage. Les agglomérations mal fondues pouvaient être retirées du creuset par-dessous la *tympe*. Ce n'est pas là une vaine précaution, car l'absence de tout dosage dans le lit de fusion donnait lieu à de fréquents engorgements.

Les fours à poitrine ouverte ont maintenant été abandonnés avec juste raison. Un lit de fusion convenablement calculé assure à la scorie ou au laitier une fluidité suffisante, et on a trouvé tout avantage à supprimer le large orifice de la poitrine ouverte, qui favorisait les agglomérations, en raison même du refroidissement plus rapide du laitier contenu dans le creuset.

Une bonne composition des laitiers présente ainsi une très grande importance au point de vue économique et technique dans la conduite des fours ; elle est aussi indispensable pour obtenir un produit métallique déterminé. De plus, la température de fusion doit être voisine de celle du métal; trop fusible, le laitier fond d'abord, s'écoule, et le métal restant se réoxyde et se scorifie ; trop réfractaire, il occasionne une consommation inutile de combustible. Si, pour fondre, la fonte exige, par kilogramme, 285 calories, il faut souvent près de 500 calories pour liquéfier chaque kilogramme du laitier qui l'accompagne.

Mode de formation. — Un lit de fusion d'une opération métallurgique, après additions convenables, contient, dans la proportion voulue, tous les éléments constituants du laitier. Celui-ci n'existe cependant pas encore, il ne se forme que lorsque les diverses matières fondent, se dissolvent les unes dans les autres pour donner une masse liquide homogène.

Les réactions qui s'effectuent pendant la fusion des minerais sont fort complexes, il suffit, pour s'en rendre compte, d'étudier ce qui se passe dans un haut fourneau produisant de la fonte. Si le minerai est à gangue argileuse et quartzeuse, infusible par elle-même, on ajoute de la *castine* (carbonate de calcium) pour obtenir un laitier alumino-calcique fusible. Cette castine se transforme en chaux dès que, par sa descente dans le fourneau elle arrive dans des régions où la température dépasse 800°. A ce moment la plus grande partie des oxydes de fer est déjà réduite en fer métallique ; il subsiste cependant encore assez souvent de l'oxyde ferreux. Quartz, argile, chaux, oxyde ferreux, sont alors en contact plus ou moins intime ; ils descendent dans des régions à températures successivement croissantes, et bientôt, au point de contact des éléments, des solutions mutuelles commencent à se produire. Ce sont d'abord les laitiers les plus fusibles qui se forment ; ici des silicates ferreux, ailleurs des trisilicates de calcium, des silico-aluminates de fer et de calcium. Les laitiers ainsi formés coulent en gouttelettes à travers la masse à haute température ; leur composition se modifie à chaque instant suivant qu'ils rencontrent un excès de silice, d'oxyde ferreux, d'alumine ou de chaux. Celle-ci réagit sur les laitiers ferreux et

tend à déplacer l'oxyde ferreux qui est alors réduit en fer par le charbon du lit de fusion. Finalement, dans une bonne marche, tout l'oxyde ferreux est réduit, et les laitiers fondus ne tiennent plus que silice, alumine, chaux et autres terres alcalines.

Dans tous les cas, pour que le laitier reste fondu, il est nécessaire que la température soit supérieure à la température de solidification de la masse homogène fondue.

Suffit-il, pour que la fusion ait lieu que cette température soit atteinte ; autrement dit la formation du laitier se produit-elle à la température de fusion ou bien à une température supérieure ?

Une expérience simple permet de résoudre en partie la question. Deux pyramides ou cônes, en forme de *montres de Seger*, sont confectionnées l'une avec du laitier solidifié finement broyé, l'autre avec les éléments du laitier, quartz, argile, chaux broyés à la même finesse. On les chauffe ensemble debout dans un creuset, et, sous l'action de la chaleur on constate qu'ils ne se comportent pas de la même manière. Le premier, en laitier tout formé s'incline, s'affaisse, avant que les éléments du second aient l'air de se souder. Celui-ci est encore debout que celui-là est déjà tout à fait fondu. Il faut encore que la température s'élève pour que les éléments se soudent, se dissolvent l'un dans l'autre et que le cône qu'ils forment s'affaisse et fonde à son tour comme le premier.

La température nécessaire pour que le laitier se forme est là supérieure à la température de fusion, et de nombreuses observations pratiques montrent que *les températures de formation des laitiers et des scories sont généralement plus élevées que leur température de fusion.*

On se rend compte facilement qu'il doit en être ainsi dans la plupart des cas. La dissolution mutuelle des éléments l'un dans l'autre est très longue, tant que ces éléments sont à l'état solide ; elle devient rapide dès qu'un des éléments se liquéfie ou même se ramollit. Pratiquement il faut donc atteindre la température de fusion d'un des éléments pour que cette dissolution s'effectue.

L'expérience montre que dans la plupart des cas, les points de fusion des constituants d'une solution sont plus hauts que le point de fusion de la solution elle-même et il en résulte que dans la pratique la température de formation des laitiers est supérieure à leur température de fusion.

Ce n'est toutefois pas là une règle générale, c'est ainsi que certaines scories ferro-calciques ont leur température de fusion relevée par l'addition d'oxyde manganeux et qu'à cette température de fusion les constituants se dissolvent facilement les uns dans les autres.

On peut même dire que si deux constituants A et B donnent lieu par leur dissolution mutuelle à une phase homogène liquide, dont la courbe de solidification est représentée par la ligne *a c b* (fig. 120),

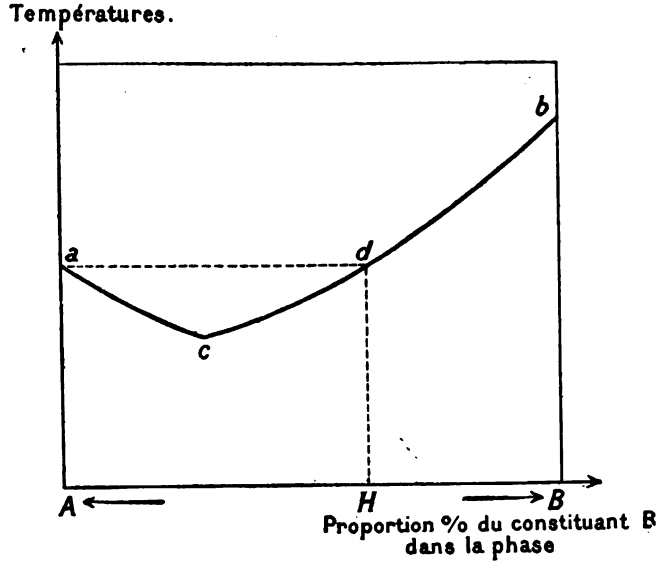

Fig. 120. — Température de formation des scories.

l'horizontale menée par le point de fusion *a* du constituant A, détermine un point *d* correspondant à une certaine composition, définie par le point H. Toute scorie contenant une proportion du constituant B supérieure à AH aura un point de formation plus élevé que le point de fusion de A. Les scories, dont la composition est définie par des points A et H, peuvent avoir un point de formation égal ou inférieur au point de fusion de A.

L'intervention momentanée d'un élément étranger est d'ailleurs également susceptible d'abaisser le point de formation d'un laitier ou d'une scorie. Par exemple, dans la fusion des minerais de plomb, il se forme d'abord des laitiers plombeux, très fusibles, qui dissol-

vent la chaux et l'oxyde ferreux à la température même de fusion du silicate résultant. L'oxyde ferreux joue un rôle analogue dans la formation des laitiers de hauts fourneaux.

Cette manière de voir explique pourquoi les différents observateurs qui ont étudié les laitiers ne se sont pas toujours mis d'accord sur la position relative des points de formation et de fusion des laitiers. C'est ainsi que plusieurs métallurgistes, parmi lesquels il faut citer Schinz, ont combattu la loi de la température de formation supérieure à la température de fusion, loi formulée d'abord par Plattner et soutenue par Bishof et par Ledebur dans son remarquable *Manuel de métallurgie du fer*.

La formation des laitiers et des scories, en dehors de certains cas spéciaux, est un simple phénomène de dissolution ; mais un grand nombre d'autres réactions chimiques se produisent pendant la fusion des minerais.

En dehors des gangues simples telles que la silice, l'alumine, la chaux, la magnésie, on a souvent à scorifier d'autres minéraux : oxydes métalliques, sulfates, sulfures, etc.

Les oxydes métalliques qui ne sont pas réduits dans les conditions de la fusion passent dans la scorie en s'y dissolvant. C'est ainsi qu'aux fours à cuivre, les oxydes de fer, formés pendant le grillage des minerais pyriteux, sont réduits seulement à l'état d'oxyde ferreux et donnent des scories ferreuses.

L'oxyde manganeux est fort difficile à réduire, et, sauf dans des conditions spéciales, où une température très élevée est produite en présence d'un laitier très basique, il passe entièrement dans le laitier.

Les sulfates donnent lieu à deux réactions principales. Quelques-uns tels que ceux de fer, de cuivre, de zinc, etc., sont directement décomposés par la chaleur seule des fours métallurgiques ; pour d'autres, tels que le sulfate de plomb, le sulfate de baryum, le sulfate de calcium, il faut l'action de la silice jointe à celle de la chaleur pour provoquer la décomposition. Les réactions s'expriment suivant les cas, par les formules :

$$\overset{S}{\overline{FeSO^4}} = \overset{S}{\overline{FeO}} + \overset{G}{\overline{SO^3}}$$

$$6\,\overset{S}{\overline{FeSO^4}} + \overset{G}{\overline{3O}} = \overset{S}{\overline{Fe^2O^3}} + 2\,\overset{S}{Fe^2(SO^4)^3}$$

ou bien

$$\overset{S}{Fe^2(SO^4)^3} = \overset{S}{Fe^2O^3} + \overset{G}{3\,SO^3}$$

$$\overset{S}{Fe^2(SO^4)^3} + 2n\overset{S}{SiO^2} = 2\,(\overset{S}{FeO,\,nSiO^2}) + \overset{G}{O} + \overset{G}{3\,SO^3}$$

$$\overset{L}{PbSO^4} + n\overset{S}{SiO^2} = \overset{L}{PbO,\,nSiO^2} + \overset{G}{SO^3}$$

$$\overset{S}{BaSO^4} + n\overset{S}{SiO^2} = \overset{L}{BaO,\,nSiO^2} + \overset{G}{SO^3}.$$

L'action de la silice sur le sulfate de plomb est utilisée pour produire, dans la métallurgie du plomb, ce qu'on appelle le *grillage scorifiant*, qui a pour effet de décomposer tout le sulfate de plomb résultant du grillage des galènes, en le faisant passer à l'état de silicate de plomb, d'un traitement plus facile au four à cuve.

Ce sont là des réactions de simple déplacement par substitution de SiO^2 fixe à SO^3 volatil.

Si les sulfates se trouvent dans un milieu réducteur, ils passent à l'état de sulfures qui ne sont plus décomposés par la silice et qui, suivant les cas, donnent lieu à la formation d'une *matte* ou bien se dissolvent dans la scorie.

$$\overset{S}{BaSO^4} + 4\,C = \overset{L}{BaS} + \overset{G}{4\,CO}$$

$$\overset{S}{PbSO^4} + 4\,C = \overset{L}{PbS} + \overset{G}{4\,CO}.$$

L'expérience montre que, seuls, les laitiers plus basiques que le protosilicate sont susceptibles de dissoudre les sulfures alcalino-terreux et les sulfures métalliques.

Mode de solidification. — Quand un laitier se refroidit lentement on constate d'abord la formation de divers composés définis, plus ou moins bien cristallisés. Bien qu'aucune étude n'ait encore été faite sur ce sujet, il semble que tout se passe comme dans la solidification des cryorhydrates et des alliages, et que le mélange qui se solidifie en dernier lieu est un mélange eutectique.

Pour qu'il en soit ainsi, il faut que l'état d'équilibre puisse s'établir par un lent refroidissement. Une chute rapide de température solidifiant le laitier fondu, donne une matière à peu près homogène, solution solide des divers constituants les uns dans les autres.

L'observation de la coulée du laitier des fours métallurgiques montre que le mode de solidification varie avec la composition chi-

mique. Les laitiers acides passent par l'état pâteux, ils s'étirent comme du verre en longs filaments d'où le nom de *laitiers filants* ou *gras*.

Les laitiers basiques très fluides coulent facilement ; liquides, ils sont très mobiles; mais brusquement ils se figent et passent à l'état solide où ils sont secs et cassants. On les appelle pour cette raison *laitiers courts* ou *secs*.

Les hauts fourneaux au charbon de bois à lit de fusion très siliceux donnent des laitiers filants et gras, les laitiers des hauts fourneaux au coke, toujours très basiques sont courts et secs.

II. — **Fusibilité des laitiers et des scories.**

A. — Méthodes de mesure

La plupart des corps solides, dans certaines conditions déterminées, possèdent la propriété de passer de l'état solide à l'état liquide et cette propriété constitue ce qu'on appelle la *fusibilité*.

Celle-ci est à la fois fonction de la température et de la pression. Quand la pression est constante, ce qui est le cas dans les opérations métallurgiques ordinaires, la fusibilité est seulement fonction de la température.

On admet ordinairement que la fusibilité s'exprime par le même chiffre que la température de fusion, et on entend, par température de fusion, la température à laquelle le corps passe de l'état solide à l'état liquide.

Avec les corps cristallisés le phénomène est fort simple ; quand on les chauffe, leur température s'élève d'abord régulièrement jusqu'au moment précis où commence le passage de l'état solide à l'état liquide. Pendant la fusion, la température reste sensiblement constante, et c'est seulement lorsqu'il n'y a plus aucune partie solide que la température continue à s'élever. Pendant la fusion, la chaleur absorbée a été uniquement utilisée pour le changement d'état et cette quantité de chaleur est ce qu'on appelle la *chaleur latente de fusion*. La courbe des températures en fonction du temps présente ainsi un palier dont la longueur est proportionnelle à la chaleur latente de fusion et à la masse du corps refroidi.

Il en est tout autrement avec un grand nombre de scories et de laitiers. Quand il s'agit de verres ou de laitiers basiques, il n'y a que peu de difficultés, car, à une température peu supérieure à celle où ils commencent à se ramollir, ces corps deviennent liquides et fluides et là encore la température de fusion peut s'observer. Les laitiers riches en silice ou en alumine au contraire restent pâteux, longtemps après qu'ils ont commencé à se ramollir, et, souvent même, on n'observe pas de ralentissement dans l'augmentation de la température. C'est ce qui a lieu avec l'acide borique, qui se ramollit à 430° et qui ne devient liquide qu'à une température beaucoup plus élevée. Dans cet intervalle de température le corps présente une viscosité plus ou moins grande, mais en réalité il n'a pas une température de fusion déterminée.

Il y a par contre un point qu'à l'aide de certaines dispositions spéciales on peut facilement observer : c'est le commencement du ramollissement. Monté en forme de cône de Seger, le laitier s'affaisse et les *températures d'affaissement* ainsi obtenues peuvent servir de termes de comparaison pour classer les laitiers et les scories d'après leur fusibilité.

Si le cône est établi non avec le laitier tout formé, mais avec les éléments constituants du laitier, la température d'affaissement correspond à la *température de formation.*

Il y a lieu toutefois de remarquer que, pour un laitier composé d'éléments en proportions bien définies, la température de formation n'est pas un chiffre déterminé d'une manière absolue. On conçoit qu'elle dépend de la finesse des particules des constituants et de leur degré d'agglomération. Des grains très petits, bien tassés les uns contre les autres, présentent de nombreux points de contact, et, comme la pénétration des éléments l'un dans l'autre et la rapidité de leur dissolution mutuelle, dépend de la surface de contact, la température de formation ou température d'affaissement est d'autant plus basse et se rapproche d'autant plus de la température de fusion que les éléments qui forment le cône sont broyés plus fins et mieux tassés.

La condition essentielle pour que les chiffres ainsi obtenus soient bien comparables et permettent de fixer la fusibilité relative des laitiers, est donc que les essais se fassent toujours dans les mêmes conditions avec des éléments broyés à la même finesse.

Les mesures de fusibilité ainsi comprises sont longues et délicates; aussi un grand nombre de métallurgistes ont-ils eu l'idée de comparer la fusibilité des laitiers et des scories par la mesure de *la chaleur totale de fusion*, c'est-à-dire de la chaleur totale emmagasinée par le corps depuis la température ordinaire, jusqu'à la température à laquelle il commence à se solidifier au refroidissement.

Appliqué aux laitiers acides, ce mot de *fusion complète* ne correspond pas encore à un état bien défini, car une certaine viscosité peut subsister dans la matière fondue.

Quoi qu'il en soit, les essais de fusibilité ainsi conduits sont relativement faciles, et se réduisent à de simples mesures calorimétriques. Ils présentent de plus ce grand avantage de donner des chiffres utilisables dans le calcul des quantités de chaleur absorbées par la fusion des gangues des minerais.

Une autre remarque s'impose à propos des mesures effectuées sur les laitiers qui ne passent que graduellement de l'état solide à l'état liquide. La chaleur absorbée pendant ce passage est plus grande que la chaleur latente de fusion proprement dite; elle comprend, outre cette chaleur latente, la quantité de chaleur d'échauffement nécessaire pour élever la température du corps dans cet intervalle.

Si l'on appelle :

Q la chaleur totale de fusion de l'unité de poids du corps;
T la température de fusion;
L la chaleur latente de fusion;
c la chaleur spécifique avant la fusion,

on obtient la relation suivante :

$$Q = cT + L$$

qui donne la valeur de la *chaleur totale de fusion* du laitier en fonction de la température de fusion et de la chaleur spécifique.

On désigne quelquefois sous le nom de *chaleur spécifique d'un laitier* le quotient de la chaleur totale de fusion par la température de fusion. C'est là une expression qui peut induire en erreur, car la chaleur latente n'est pas déduite; mais il est parfois commode d'introduire dans les calculs le coefficient ainsi déterminé : $c_f = \frac{Q}{T}$.

Dans la plupart des cas c_f est compris, pour les laitiers et les sco-

ries, entre 0,29 et 0,32, d'après Akerman. Les chiffres les plus faibles s'appliquent aux laitiers les plus fusibles.

Les chaleurs latentes de fusion paraissent varier dans des limites beaucoup plus étendues. Rinman estime à 120 calories la chaleur latente d'un laitier magnésien un peu acide, et à 91 calories seulement celle d'un laitier magnésien basique de Dannemora. Pour les mêmes laitiers de haut fourneau, Grüner indique le chiffre de 50 calories[1].

Dans l'étude de la fusibilité des laitiers et des scories, on a ainsi eu recours à trois méthodes principales qui sont :

1° L'observation directe du point de fusion;

2° La mesure des quantités de chaleur totale abandonnées pendant la solidification et le refroidissement, c'est-à-dire la chaleur totale de fusion ;

3° L'observation de la température d'affaissement ou température de formation.

Parmi les métallurgistes qui se sont occupés de cette difficile question, il convient de citer les noms de Lampadius, Sefstrom, Berthier, Percy Smith, Bischof, Plattner et plus récemment Akermann, Howe Gredt, Grenet, Hofman.

Nous rappellerons seulement ici les expériences d'Akerman pour les mesures de la chaleur totale de fusion et celles de Grenet, Gredt et Hoffmann pour la détermination des températures de formation.

1° *Observation directe du point de fusion.* — La méthode généralement employée pour déterminer les points de fusion est celle du pyromètre thermo-électrique. Le couple thermo-électrique, placé au contact du corps, se trouve soumis, du commencement à la fin de la fusion, à une température constante qui se manifeste par un palier dans la courbe des températures en fonction du temps.

Avec les laitiers qui passent par un état plus ou moins pâteux, cette méthode ne donne que des résultats fort incertains. Il n'y a pas de palier dans la courbe des températures, et la viscosité progressivement décroissante ne permet d'ailleurs pas l'existence d'un point de fusion défini.

[1] *Annales des Mines*, t. IV, 1873.

2° *Mesure des quantités de chaleur totale de fusion.* — De nombreuses expériences ont été faites par Akerman, dès 1886, et ensuite par Howe.

L'essai de fusibilité se réduit à un simple essai calorimétrique ordinaire, et il suffit de projeter dans un calorimètre à eau une certaine quantité de laitier dont la fusion vient de s'achever ou dont la solidification commence.

Si l'on désigne par m le poids de l'eau du calorimètre et par k la constante calorimétrique (poids du calorimètre réduit en eau), par θ l'augmentation de température et par p le poids du laitier projeté, on a :

$$pQ = (m + k)\,\theta \text{ ou bien } Q = \frac{(m + k)\,\theta}{p}.$$

Dans les expériences d'Akerman sur les laitiers alumino-calciques ou magnésiens-calciques, les quantités de chaleur totale abandonnées par un kilogramme de la matière ont varié de 350 à 500 calories.

3° *Observation de la température d'affaissement.* — La méthode a été d'abord appliquée par Paul Gredt en 1889 aux laitiers alumino-calciques et magnésiens des hauts fourneaux; Hofman en 1899 s'en est fort heureusement servi pour l'étude de la fusibilité d'un grand nombre de scories métalliques qui jouent un rôle important dans la fusion des minerais de plomb.

Le mélange dont on étudie la fusibilité est moulé sous forme de cônes de Seger. Ceux-ci sont chauffés dans un creuset, sur un support en platine, avec de véritables montres de Seger. Dès qu'ils commencent à s'affaisser, on arrête le chauffage et on compare leur affaissement avec celui des montres. On prend alors pour température d'affaissement du laitier étudié celui de la montre dont l'affaissement est le plus comparable à celui des cônes soumis à l'essai.

Il y a lieu de remarquer qu'avec un grand nombre de laitiers, en particulier avec les laitiers de hauts fourneaux, la fusion se produit très peu de temps après l'affaissement. Il suffit de prolonger le chauffage pendant 15 à 30 secondes pour que les cônes soient complètement fondus et ne puissent plus être comparés aux montres de Seger.

Pour que les essais soient comparables, il est indispensable que les constituants soient broyés à la même finesse et agglomérés de la même manière.

B. — Résultats des mesures

Il en est de la fusibilité des scories et laitiers comme de celle des alliages. Le point de fusion d'un élément s'abaisse quand on ajoute des quantités progressivement croissantes d'un autre constituant. Le point de fusion de la silice (1800°) descend dès qu'on ajoute une faible quantité d'une base; de même le point de fusion de la chaux (2500°) diminue par l'addition d'un peu de silice ou d'anhydride phosphorique.

Entre les points extrêmes, les laitiers formés des mêmes constituants présentent une fusibilité variable dans d'assez larges limites. Généralement l'un d'eux à point de fusion minimum, peut être assimilé à un composé eutectique.

Si les constituants donnent lieu à des composés définis, ceux-ci forment plusieurs mélanges eutectiques. C'est ainsi que les courbes obtenues, en prenant pour abscisses les indices des laitiers silicatés magnésiens-calciques et pour ordonnées les chaleurs totales de fusion, présentent deux minima et trois maxima.

Le maximum du milieu, voisin de l'indice 2,0, semble correspondre aux nombreux silicates définis qui possèdent cet indice. Le premier minimum pour le laitier sesquisilicaté est le composé eutectique qui résulte de la dissolution mutuelle des oxydes basiques et des composés définis. Suivant la nature et la proportion des bases, le second minimum se place entre les indices 2,0 et 3,0; il correspond au composé eutectique silice et composés définis.

NATURE ET PROPORTION RELATIVE des bases.	INDICES DES LAITIERS		
	Premier minimum.	Maximum du milieu.	Second minimum.
CaO	1,5	1,87	2,83
3CaO + MgO	1,5	1,76	2,50
2CaO + MgO	1,5	1,78	2,39
CaO + MgO	1,5	1,76	2,70

Dans la métallurgie des divers métaux, les scories et les laitiers obtenus contiennent rarement une seule base. Presque toujours ce sont des composés complexes contenant, en plus de la silice et de l'acide phosphorique, au moins deux bases et souvent trois. Le grand nombre des oxydes métalliques qui sont ainsi susceptibles de s'allier à la silice donne lieu à d'infinies variétés de laitiers et de scories, mais, au point de vue pratique, on peut limiter l'étude à ceux qui sont effectivement produits dans les opérations métallurgiques.

A ce point de vue, les variétés de laitiers et de scories les plus importantes sont : les laitiers calciques et magnésiens produits dans la fabrication de l'acier, les scories ferreuses de l'opération du puddlage, les laitiers alumino-calciques obtenus au haut fourneau dans la fabrication de la fonte, les scories ferro-calciques dans la fusion des minerais de plomb et de cuivre.

Mais bien d'autres oxydes interviennent à titre accessoire. Ce sont surtout, dans les laitiers des hauts fourneaux, la magnésie, l'oxyde manganeux, quelquefois la baryte ; dans les scories de cuivre et de plomb, la magnésie, la baryte, l'oxyde manganeux, l'oxyde de zinc, l'oxyde ferreux.

Les substitutions d'une base à une autre, dans les scories et laitiers complexes précédemment indiqués, se réduisent alors aux éléments suivants :

Dans les *laitiers de la métallurgie du fer*, action de l'alumine de la magnésie, de l'oxyde manganeux ;

Dans les *scories de cuivre et de plomb*, action de la magnésie, de la baryte, de l'oxyde manganeux, de l'oxyde de zinc.

Tel est l'ordre qui a été adopté dans l'étude de la fusibilité des laitiers et des scories.

a) Laitiers et scories silicatés a deux constituants

Parmi les laitiers et scories à deux constituants, les plus fusibles sont les laitiers, ou plutôt les verres alcalins et les scories plombeuses. Nous reproduisons ici quelques-uns des résultats trouvés par Grenet[1] dans les recherches qu'il a faites sur les températures d'affaissement des verres.

[1] *Bulletin de la Société d'Encouragement*, novembre 1873, p. 1503.

1° Laitiers alcalins. — Les laitiers alcalins (potassiques et sodiques) présentent des températures d'affaissement très variables suivant leur indice et la nature de la base alcaline. Avec un indice faible, les laitiers potassiques s'affaissent avant ceux à base de soude; le contraire a lieu pour les laitiers tenant plus de 50 p. 100 de silice.

Laitiers sodiques.

INDICE	FORMULE	COMPOSITION CHIMIQUE		TEMPÉRATURE d'affaissement.
		Na^2O	SiO^2	
2	Na^2O, SiO^2	51,0	49,0	735°
12	$Na^2O, 6SiO^2$	14,6	85,4	750°
24	$Na^2O, 12SiO^2$	8,0	92,0	830°
∞	SiO^2	0	100,0	1800°

La température d'affaissement, jusqu'au laitier à teneur de 90 p. 100 en silice, s'élève régulièrement et lentement. Elle monte ensuite brusquement pour les laitiers ne contenant que quelques unités de soude.

Laitiers potassiques.

INDICE	FORMULE	COMPOSITION CHIMIQUE		TEMPÉRATURE d'affaissement.
		K^2O	SiO^2	
6	$K^2O, 3SiO^2$	35,0	65,0	650°
8	$K^2O, 4SiO^2$	28,0	72,0	815°
10,2	$K^2O, 5,1SiO^2$	23,5	76,5	890°
15,0	$K^2O, 7,5SiO^2$	17,3	92,8	920°

L'accroissement avec la proportion de silice de la température d'affaissement des laitiers potassiques est beaucoup plus rapide que pour les laitiers sodiques et il ne présente pas de brusque relèvement.

Il est à remarquer que, dans l'intervalle où ont été faits les essais, les courbes de fusibilité montent constamment (fig. 121 et 122).

Les laitiers alcalins acides sont en général pâteux à leur température de formation ; ils deviennent très fluides à des températures

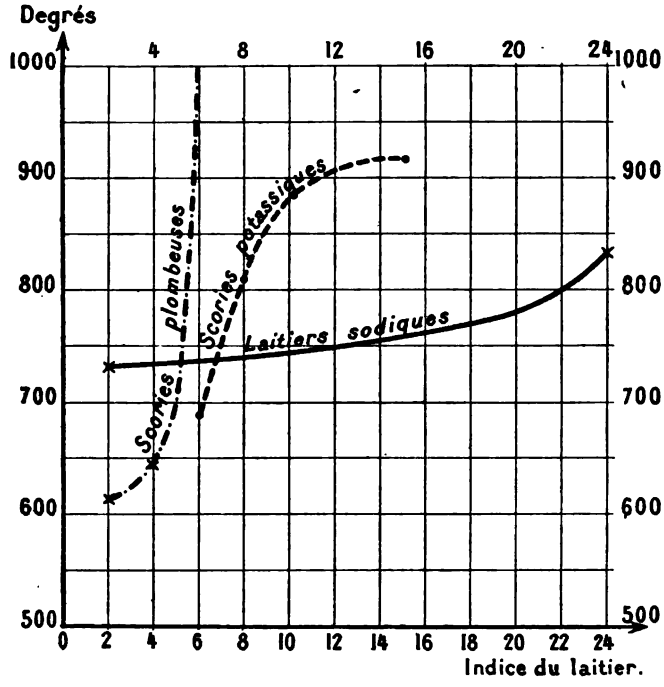

Fig. 121. — Courbes des températures d'affaissement des *laitiers alcalins* et des *scories plombeuses* en fonction de l'indice.

plus élevées. Ce sont des verres transparents, généralement colorés par la présence d'oxydes étrangers. Ils n'interviennent guère en métallurgie que dans la fusion et l'affinage des métaux précieux et de certains métaux rares.

2° Scories plombeuses. — Les scories plombeuses sont notablement plus fusibles que les laitiers alcalins au voisinage de l'indice 2, mais, au delà, la température d'affaissement s'élève brusquement avec la teneur en silice, et la scorie plombeuse d'indice 6 ne s'affaisse qu'à plus de 1 300°.

Scories plombeuses.

INDICE	FORMULE	COMPOSITION CHIMIQUE		TEMPÉRATURE d'affaissement.
		PbO	SiO^2	
2	PbO, SiO^2	73,0	27,0	615°
4	$PbO, 2SiO^2$	60,0	40,0	645°
6	$PbO, 3SiO^2$	45,0	55,0	> 1300°

Les scories plombeuses sont très fluides. Après solidification, elles sont tout à fait vitreuses, mais les verres obtenus incolores ou jaunes

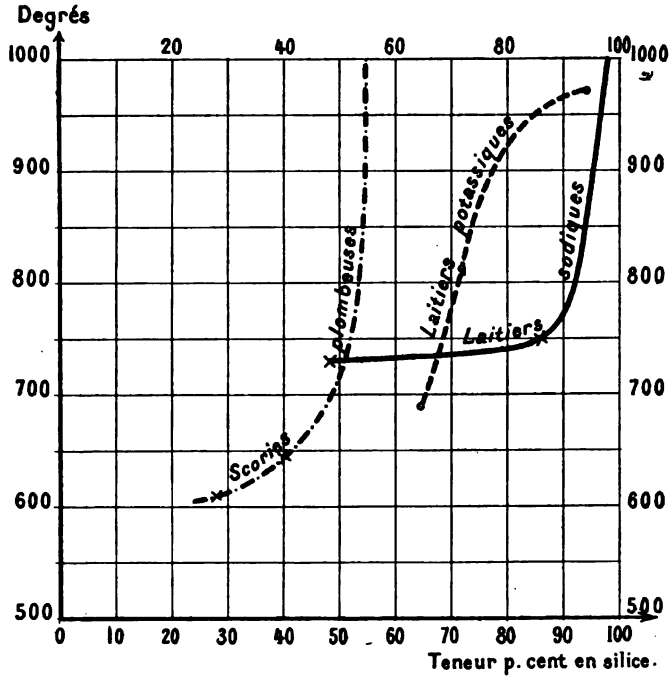

Fig. 122. — Courbes des températures d'affaissement des *laitiers alcalins* et des *scories plombeuses* en fonction de la teneur p. 100 en silice.

avec des éléments purs sont généralement diversement colorés par suite de la présence de très petites quantités d'oxydes étrangers.

Les diagrammes des figures 121 et 122 montrent les courbes des

températures d'affaissement des verres sodiques, potassiques et plombeux, en fonction de l'indice.

On produit des scories plombeuses dans la plupart des opérations relatives à la métallurgie du plomb, particulièrement dans la méthode d'extraction du plomb par réaction au four à réverbère, et dans le grillage scorifiant pratiqué sur les minerais sulfurés avant leur fusion au four à cuve.

3° Scories ferreuses. — Les scories ferreuses ne s'affaissent qu'aux températures supérieures à 1 100° et ce dernier chiffre s'applique seulement aux scories les plus fusibles dont l'indice est voisin de 2.

Des additions croissantes de silice au laitier d'indice 0,5 abaissent d'abord la température d'affaissement jusque vers la teneur de 22 p. 100 en silice, correspondant à la scorie d'indice 0,75 dont la température d'affaissement est de 1 220°.

Au delà de ce premier minimum, la température s'élève avec la proportion de silice et passe par un maximum d'environ 1 270° au voisinage de l'indice 1, pour une teneur en silice de 30 p. 100. Elle décroît ensuite rapidement, et tombe à 1 110° pour la scorie d'indice 2 à 45,5 p. 100 de silice.

Les températures d'affaissement indiquées par M. Hofman[1] sont d'ailleurs reproduites ci-après :

Scories ferreuses.

INDICE	FORMULE	COMPOSITION CHIMIQUE		TEMPÉRATURE d'affaissement.
		FeO	SiO^2	
0,50	$4FeO, SiO^2$	82,80	17,20	1280°
0,66	$3FeO, SiO^2$	78,30	21,70	1220°
1,00	$2FeO, SiO^2$	70,80	29,20	1270°
1,33	$3FeO, 3SiO^2$	64,30	35,70	1140°
1,50	$4FeO, 3SiO^2$	58,46	41,54	1120°
2,00	FeO, SiO^2	54,55	45,45	1110°

Les diagrammes des figures 123 et 124 montrent les variations de la température d'affaissement en fonction de l'indice et en fonction de la teneur p. 100 en silice.

[1] *Transactions of the American Institute of Mining Engineers*, septembre 1899.

Les scories ferreuses sont généralement un peu visqueuses ; les plus fluides correspondent aux indices entre 0,6 et 1,0. Après solidification elles sont noires et vitreuses ; les plus basiques présentent aussi une cassure grenue.

Elles constituent les scories de la fabrication du fer par affinage de la fonte et les scories de réchauffage du fer et de l'acier. Les

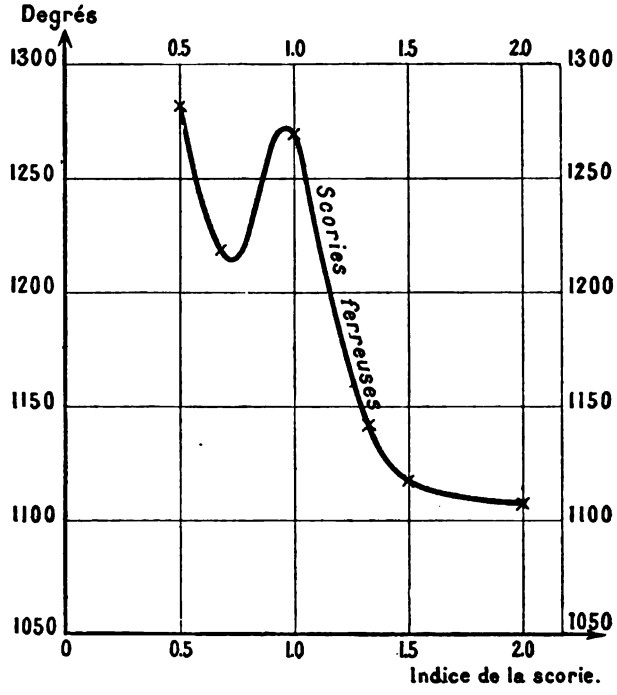

Fig. 123. — Courbes des températures d'affaissement des *scories ferreuses* en fonction de l'indice.

premières, obtenues au four, à puddler, tiennent généralement, à la fin de l'opération, 15 à 20 p. 100 de silice avec 80 à 65 p. 100 d'oxyde ferreux, dont une petite partie paraît être à l'état d'oxyde ferrique. Il y a en plus, de l'acide phosphorique, de l'oxyde manganeux, et parfois un peu d'alumine et de chaux.

Les scories de réchauffage ont une composition analogue, mais elles tiennent moins d'éléments étrangers. La teneur en oxyde ferreux varie de 60 à 80 p. 100 pour des teneurs correspondantes en silice de 20 à 40 p. 100.

Il semble que ces deux types de scories se tiennent de part et d'autre de la fusibilité maxima, les scories de puddlage avec un indice compris entre 0,5 et 0,75, les scories de réchauffage avec un

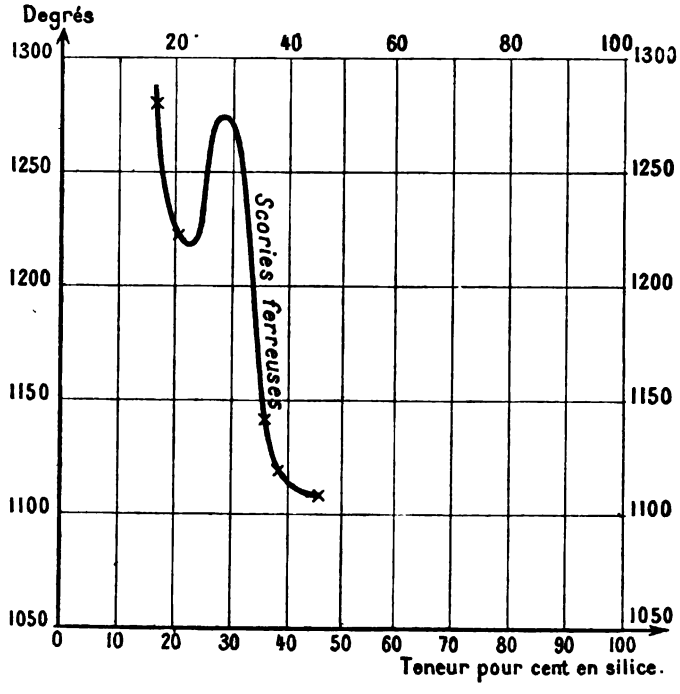

Fig. 124. — Courbes des températures d'affaissement des *scories ferreuses* en fonction de la teneur p. 100 en silice.

indice plus élevé compris entre 0,75 et 1,0. La présence des éléments étrangers abaisse un peu leur point de fusion qui paraît être entre 1 200° et 1 270°.

4° Laitiers calciques. — Les hautes températures auxquelles fondent les laitiers calciques rendent les essais de fusibilité fort difficiles, et, jusqu'à présent, on ne possède que peu d'observations directes des températures d'affaissement.

D'après Paul Gredt[1], la température de formation du laitier calcique protosilicaté contenant 34,8 p. 100 de silice est de 1570°.

Les expériences d'Akerman[2] ont porté sur un grand nombre de

[1] *Stahl und Eisen*, 1889, p. 756.

[2] *Stahl und Eisen*, 1890, p. 424 ; 1886, p. 281 et 327.

laitiers, mais elles ne donnent que les chaleurs totales de fusion.

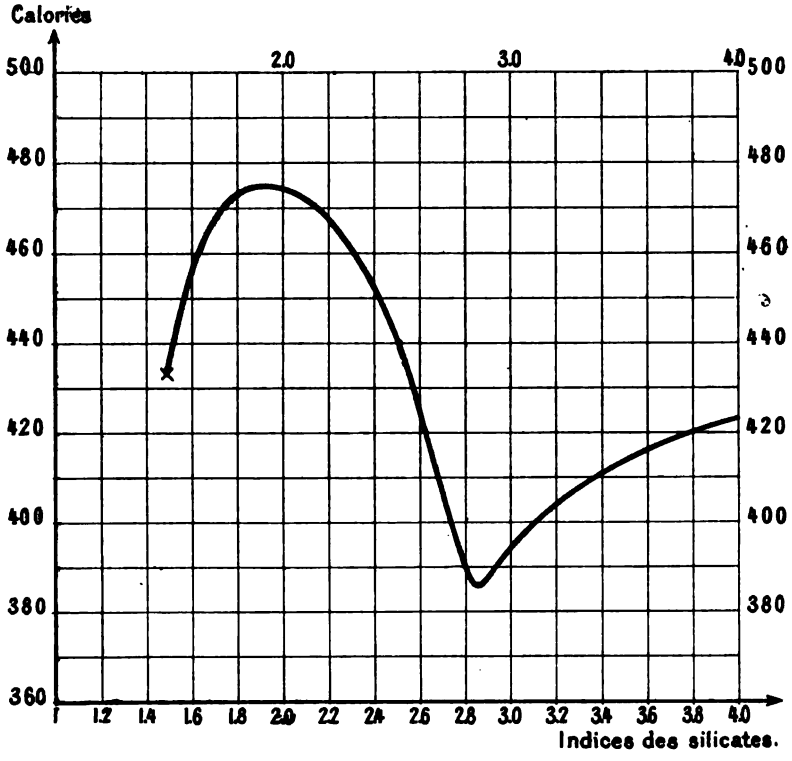

Fig. 125. — Courbe des chaleurs totales de fusion des *laitiers calciques* en fonction de l'indice.

Nous reproduirons ci-après quelques-uns des résultats obtenus :

Laitiers calciques.

INDICE	FORMULE	COMPOSITION CHIMIQUE		CHALEUR TOTALE de fusion.
		CaO	SiO^2	
1,5	$4CaO, 3SiO^2$	55,3	44,7	431 cal.
1,87	$15CaO, 12SiO^2$	50.0	50,0	475 —
2,00	CaO, SiO^2	48,2	51,8	472 —
2,50	$4CaO, 5SiO^2$	42,8	57,2	446 —
2,83	$7CaO, 10SiO^2$	39,6	60,4	387 —
3,00	$2CaO, 3SiO^2$	38,0	62,0	396 —
4,00	$CaO, 2SiO^2$	31,8	68,2	424 —

Les diagrammes des figures 125 et 126 donnent la courbe des chaleurs totales de fusion en fonction de l'indice et en fonction des teneurs pour cent en silice.

Un premier minimum se présente pour le laitier d'indice 1,5 tenant 44,7 p. 100 de silice. Le laitier d'indice 2,83, avec 60,4 p. 100

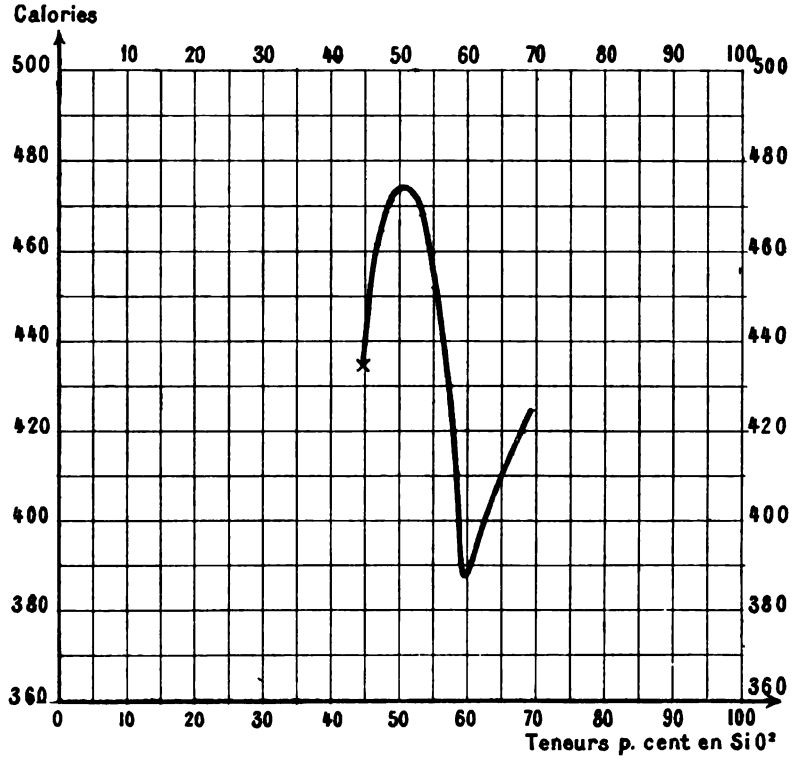

Fig. 126. — Courbe des chaleurs totales de fusion des *laitiers calciques* en fonction de la teneur p. 100 en silice.

de silice donne lieu à un second minimum beaucoup plus bas que le premier.

Entre les deux, le laitier d'indice 1,87, avec 50 p. 100 de silice, correspond à un maximum où la chaleur totale de fusion est de 90 calories (soit près de 25 p. 100) supérieure à celle du second minimum.

On peut penser que ce maximum est dû à la formation d'un composé défini, la *wollastonite*. Les laitiers correspondant aux points minima seraient alors des solutions eutectiques d'une part de wol-

lastonite et de chaux, d'autre part de wollastonite et de silice.

Les laitiers calciques sont gris ou gris bleu pour les fortes teneurs en silice. Ils présentent généralement une texture cristalline. Jusqu'au laitier d'indice 2,5, ils sont courts et suffisamment fluides, ils

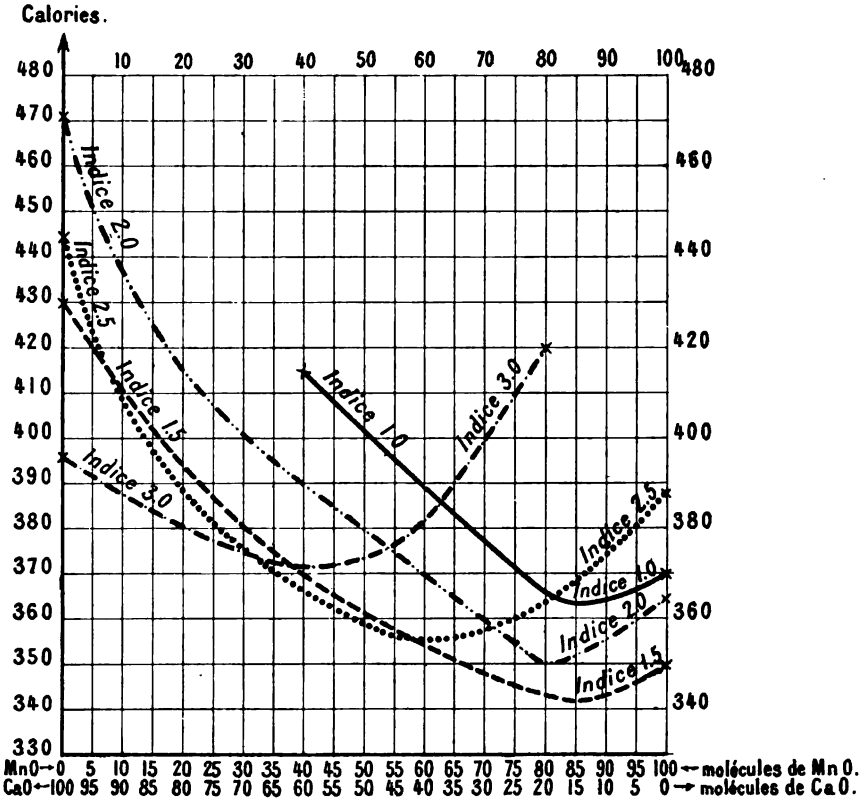

Fig. 127. — Diagramme montrant l'influence de la substitution de MnO à CaO sur les chaleurs totales de fusion des *laitiers calciques* (Akerman).

retrouvent cette propriété au voisinage du laitier d'indice 4,0. Dans l'intervalle ils sont plus ou moins visqueux, et la viscosité la plus grande paraît exister pour l'indice 3,0.

Laitiers manganésés calciques. — L'oxyde manganeux substitué partiellement à la chaux dans un laitier calcique diminue notablement la chaleur totale de fusion.

Celle-ci passe par un minimum dont la position est variable pour

des laitiers d'indices différents, elle s'élève ensuite quand la proportion d'oxyde manganeux continue à croître.

Dans la scorie d'indice 3, le minimum est atteint pour son rapport moléculaire $\frac{MnO}{CaO}$ égal à $\frac{2}{3}$, ce qui correspond à un rapport en poids de 0,845.

Pour les scories d'indice 2,0-1,5 et 1,0, le minimum a lieu pour un rapport moléculaire $\frac{MnO}{CaO}$ compris entre 4 et 5,5, ce qui correspond

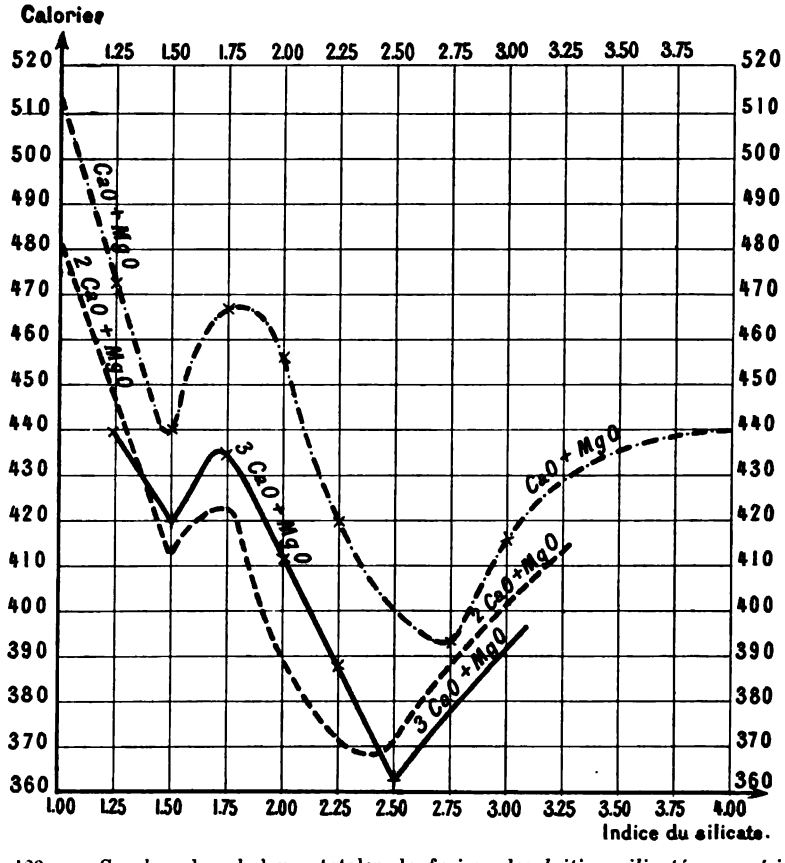

Fig. 128. — Courbes des chaleurs totales de fusion des *laitiers silicatés magnésiens calciques* en fonction de l'indice (Akerman).

à un rapport en poids de 5,1 à 7,0. La diminution de la chaleur de fusion comparée à celle des laitiers calciques correspondants est surtout importante pour la scorie d'indice 2 (120 calories) et pour la scorie d'indice 1,5 (90 calories).

Les diagrammes de la figure 127 résument les expériences d'Akerman sur l'influence de la substitution de l'oxyde manganeux à la chaux dans les laitiers d'indice 1,0-1,5-2,0-2,5 et 3,0. Horizontalement sont comptées les molécules de MnO substituées à un égal nombre de molécules de CaO.

Les scories manganésées calciques présentent des couleurs très variées. Généralement grises pour les teneurs faibles et moyennes

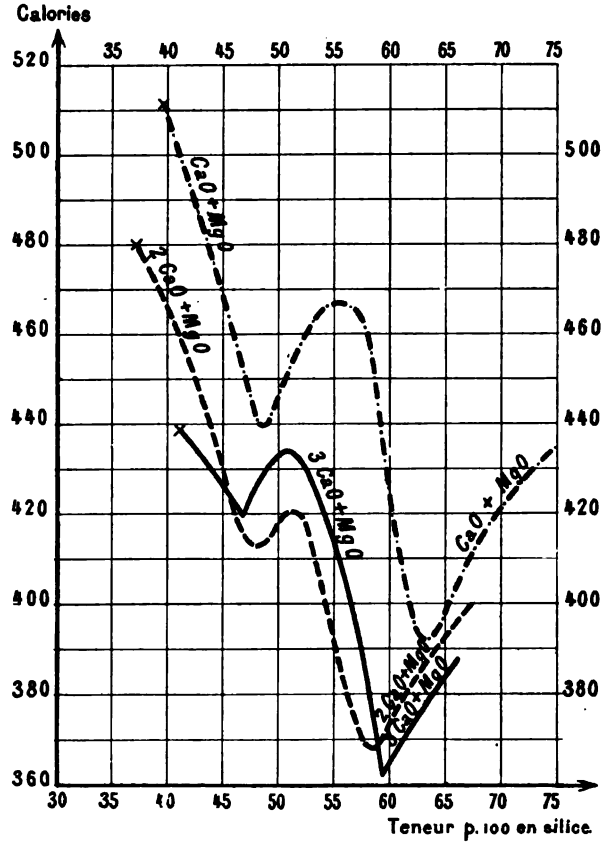

Fig. 129. — Courbes des chaleurs totales de fusion des *laitiers silicatés magnésiens calciques* en fonction de la teneur p. 100 en silice.

en oxyde manganeux, elles passent au rouge pour les fortes teneurs, surtout quand l'indice est supérieur à 2. Dans les scories d'indice 1, on observe également des couleurs vertes, jaunes et rouge brun.

La présence de l'oxyde manganeux dans les laitiers et scories

offre une très grande importance au point de vue pratique. Les laitiers sont courts, bien fluides, jamais visqueux. Après refroidissement, ils présentent une texture cristalline. Si les fondeurs recherchent avec tant d'intérêt la présence du manganèse dans les lits de fusion, ce n'est pas tant par suite de son action sur la fusibilité qu'en raison de la fluidité qu'il communique à tous les laitiers.

b) Laitiers et scories silicatés a plus de deux constituants

1° Laitiers silicatés magnésiens calciques. — Les laitiers formés des trois éléments silice, chaux et magnésie, ont été particulièrement étudiés par R. Akerman qui a déterminé pour beaucoup d'entre eux les chaleurs totales de fusion, quand on fait varier l'indice du laitier et le rapport moléculaire $\frac{CaO}{MgO}$.

Influence de l'indice. — Les expériences ont porté sur les laitiers d'indice 1 à 3, contenant des proportions de chaux et de magnésie définies par des rapports moléculaires $\frac{MgO}{CgO}$ égaux à 0,33-0,50 et 1,0.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

Laitiers magnésiens calciques.

INDICE	TENEUR EN SILICE POUR			CHALEUR TOTALE DE FUSION POUR		
	3CaO + MgO	2CaO + MgO	CaO + MgO	3CaO + MgO	2CaO + MgO	CaO + MgO
1,00	36,8	37,4	38,7	»	483 cal.	513 cal.
1,25	41,8	42,3	43,5	449 cal.	450 —	474 —
1,50	46,2	46,8	48,0	419 —	414 —	441 —
1,75	50,3	51,0	52,2	435 —	423 —	467 —
2,00	53,5	54,1	55,5	412 —	391 —	456 —
2,25	55,6	57,0	58,1	387 —	372 —	422 —
2,50	59,0	59,5	61,0	363 —	372 —	402 —
2,75	61,4	61,5	63,1	»	388 —	394 —
3,00	63,3	63,8	65,0	»	402 —	417 —
3,25	65,0	65,6	66,3	»	»	436 —
3,50	67,0	67,5	68,0	»	»	436 —

Les diagrammes des figures 128 et 129 donnent les variations de la chaleur totale de fusion en fonction de l'indice et de la teneur en silice pour les trois séries précédentes.

Comme pour les laitiers calciques, la chaleur totale de fusion pré-

sente deux minima; l'un correspond à l'indice 1,5, l'autre à un indice compris entre 2,0 et 3,0, vers 2,5. Entre eux, se manifeste un maximum, pour le laitier d'indice inférieur à 2,0.

Les minima paraissent correspondre à des solutions eutectiques formées, l'une par les bases et des composés définis tels que l'*augite*, l'autre par ce même composé et la silice.

Les laitiers présentant les chaleurs de fusion les plus faibles sont définis comme suit :

Laitiers magnésiens calciques.

SÉRIE	PREMIER MINIMUM			MAXIMUM ENTRE LES MINIMA			SECOND MINIMUM		
	Indice.	Teneur en SiO^2	Chaleur totale de fusion.	Indice.	Teneur en SiO^2	Chaleur totale de fusion.	Indice.	Teneur en SiO^2	Chaleur totale de fusion.
			calories.			calories.			calories.
CaO	1,5	45,0	440	1,87	50,0	474	2,83	61,0	385
3MgO + CaO	1,5	46,5	419	1,76	50,4	435	2,50	59,1	364
2MgO + CaO	1,5	47,1	414	1,78	51,4	423	2,39	58,5	370
MgO + CaO	1,5	48,4	441	1,76	52,3	456	2,70	63,2	393

Il résulte de là que, dans les laitiers magnésiens calciques tenant de 0 à 42 p. 100 de magnésie, la chaleur totale de fusion minima se rencontre pour la teneur en silice de 59 à 63 p. 100. Il existe d'ailleurs un autre minimum pour les teneurs en silice de 45 à 48 p. 100.

Influence du rapport moléculaire $\frac{CaO}{MgO}$ — Aux variations dans les proportions relatives de chaux et de magnésie correspondent aussi des changements importants dans la chaleur totale de fusion des laitiers. Ils sont également accusés par les expériences d'Akerman donnant, pour des laitiers d'indice déterminé, les chaleurs de fusion totales pour plusieurs rapports moléculaires $\frac{CaO}{MgO}$ (fig. 130).

Quel que soit l'indice du laitier considéré, on constate que, la substitution à la chaux de la magnésie, en proportions successivement croissantes, a d'abord pour effet de diminuer la chaleur totale de fusion. Pour une teneur en magnésie variable avec l'indice, cette chaleur totale de fusion passe par un minimum, et augmente ensuite

jusqu'à devenir plus grande que celle correspondant au laitier simplement calcique.

L'influence de la magnésie sur la fusibilité est relativement faible pour les laitiers d'indice 1,5 et 3,0 ; elle est au contraire très grande sur les laitiers intermédiaires d'indice 2,0 à 2,5.

La chaleur totale de fusion la plus faible est donnée par un de

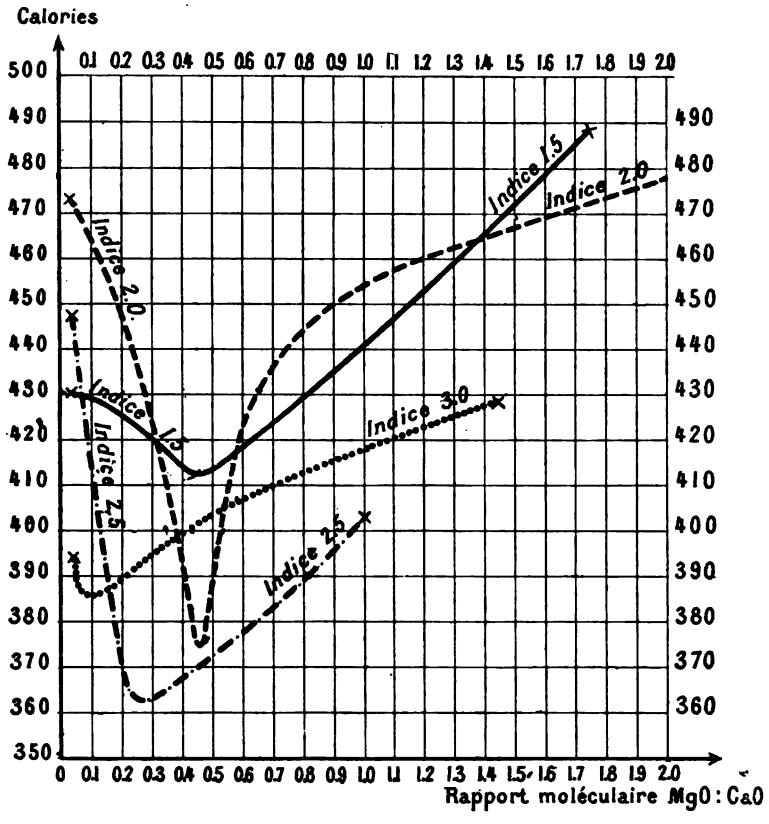

Fig. 130. — Courbes des chaleurs totales de fusion des *laitiers silicatés magnésiens calciques* en fonction du rapport moléculaire MgO : CaO.

ces derniers laitiers dans lequel le rapport moléculaire $\frac{MgO}{CaO}$ est égal à 0,44, ce qui correspond à un rapport en poids de 0,32.

Il résulte de là, que pour obtenir la plus grande fusibilité dans les laitiers magnésiens calciques, dont l'indice est inférieur à 2,3, *il y a lieu de prendre une proportion de magnésie égale à* 0,32 *du poids*

de chaux. Approximativement, *le poids de la chaux doit être trois fois plus grand que celui de la magnésie.*

Pour les laitiers d'indice plus élevé, la chaleur de fusion minima correspond à un rapport plus faible entre les poids de magnésie et de chaux. Ce rapport est de 0,21, soit environ 1/5 pour le laitier d'indice 2,5, et 0,08 ou environ 1/12 pour le laitier d'indice 3,0.

Le tableau suivant résume les chiffres correspondant aux laitiers présentant les plus faibles chaleurs totales de fusion :

Laitiers magnésiens calciques présentant les plus faibles chaleurs de fusion.

INDICE	RAPPORT moléculaire MgO : CaO.	RAPPORT EN POIDS MgO : CaO.		COMPOSITION CHIMIQUE			CHALEUR totale de fusion.
		Exact.	Approximatif.	SiO^2	CaO	MgO	
1,5	0,44	0,317	$\frac{1}{3}$	46,7	40,5	12,8	410 cal.
2,0	0,46	0,330		54,2	34,5	11,3	375 —
2,3	0,44	0,317		57,2	32,5	10,3	358 —
2,5	0,29	0,210	$\frac{1}{5}$	58,6	34,3	7,4	362 —
3,0	0,11	0,080	$\frac{1}{12}$	62,5	34,6	2,9	385 —

Les laitiers magnésiens calciques sont généralement gris et bleu gris pour les fortes teneurs en silice. Analogue à celle des laitiers simplement calciques, leur structure est cristalline, sauf pour les laitiers d'indice 2,0 à 3,0 qui sont plutôt vitreux. La fluidité diminue quand l'indice augmente et les laitiers d'indice 2,0 à 3,0 sont très visqueux ; la viscosité disparaît pour les indices au-dessus de 3,0.

Les laitiers composés seulement de silice, de chaux et de magnésie se rencontrent fort rarement dans les opérations métallurgiques ; on en trouve cependant quelques exemples dans la fabrication de la fonte au charbon de bois, mais ils contiennent encore quelques unités d'autres constituants, en particulier d'alumine, d'oxyde manganeux et d'oxyde ferreux.

Parmi les nombreux laitiers étudiés par Akerman, quatre seulement remplissent à peu près les conditions voulues. Ils ont été produits dans des hauts fourneaux suédois marchant en fonte blanche pour les trois premiers, en fonte Bessemer pour le dernier. Leur composition chimique centésimale est la suivante :

Nos	PROVENANCE	SiO^2	Al^2O^3	CaO	MgO	MnO	FeO
1	Dalkarlshyttan (1879) . . .	53,15	1,66	35,95	6,82	0,48	1,67
2	— (1877) . . .	56,00	1,90	34,70	7,00	0,10	0,2
3	Seglinsberg (1873).	57,80	1,48	27,60	9,55	1,47	1,13
4	Guldsmedshyttan (1879) . .	56,35	1,88	33,60	6,26	0,59	1,03

La concordance entre les chaleurs totales de fusion effectivement mesurées sur ces laitiers et celles indiquées par les expériences d'Akerman est remarquable :

NUMÉROS	INDICE	RAPPORT moléculaire MgO : CaO.	CHALEUR TOTALE DE FUSION	
			mesurée.	calculée.
1	2,0	0,27	405 cal.	410 cal.
2	2,19	0,28	389 —	390 —
3	2,38	0,48	373 —	370 —
4	2,25	0,26	400 —	400 —

Les chiffres de la dernière colonne ont été obtenus en calculant par les tableaux précédents, les chaleurs totales de fusion des laitiers, d'après leur composition chimique.

Synthèse des expériences. — Les diagrammes de la figure 131 coordonnent toutes les expériences d'Akerman sur les laitiers silicatés magnésiens calciques. Les courbes donnent les chaleurs totales de fusion; elles sont établies en coordonnées triaxiales par rapport aux trois constituants silice, chaux et magnésie.

La surface sur laquelle se placent les courbes, considérées comme lignes de niveau, présente deux dépressions, dont une particulièrement importante. Celle-ci se manifeste pour les teneurs de 55 à 60 p. 100 de silice, et 5 à 10 p. 100 de magnésie. La seconde se trouve entre les teneurs 45 à 50 p. 100 de silice et 10 à 18 p. 100 de magnésie.

Voici d'ailleurs la composition centésimale des laitiers dont les chaleurs totales de fusion sont minima :

	SiO^2	CaO	MgO	Chaleurs totales de fusion.
Minimum inférieur . . .	58	33	9	358 cal.
Second minimum. . . .	47	38	15	410 —

La ligne qui joint les parties les plus basses des deux dépressions représente sensiblement les laitiers dans lesquels le rapport molécu-

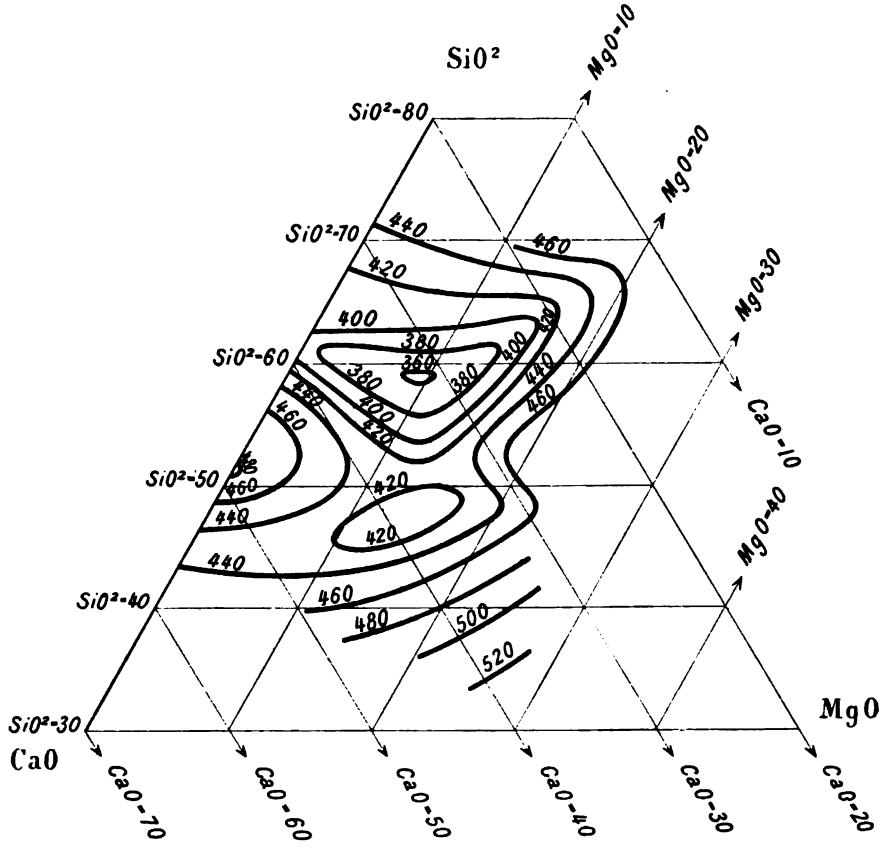

Fig. 131. — Abaque des chaleurs totales de fusion des *laitiers silicatés magnésiens calciques* en coordonnées triaxiales.

laire de la magnésie à la chaux est de 1/2, ce qui correspond à un rapport en poids de 1/3 environ.

Pour la teneur de 60 p. 100 en silice, on peut largement faire varier

les proportions relatives de chaux et de magnésie tout en maintenant au voisinage du minimum la chaleur totale de fusion. Les laitiers ainsi obtenus conviennent particulièrement dans la fabrication de la fonte au charbon de bois avec des minerais à gangue de quartz.

2° Laitiers silicatés alumino-calciques. — De nombreuses expériences sur la fusibilité des laitiers contenant comme constituants silice, alumine et chaux ont été faites par R. Akerman. Comme dans l'étude des laitiers magnésiens calciques, elles ont porté sur la détermination des chaleurs totales de fusion. Paul Gredt a de plus mesuré la température d'affaissement de toute une série de laitiers protosilicatés contenant, en plus de l'alumine, de la chaux et de la magnésie.

α) Chaleurs totales de fusion. — L'importance des laitiers alumino-calciques dans la fabrication de la fonte, l'influence très grande exercée par de petites quantités d'alumine sur la fusibilité, ont exigé des recherches sur des laitiers très voisins les uns des autres. Les essais d'Akerman ont porté sur des séries de laitiers présentant, entre l'oxygène de l'alumine et celui de la chaux, les rapports 3—2 — 1,5 — 1,2 — 1,0 — 0,9 — 0,8 — 0,7 — 0,5 — 0,3 — 0,2 — 0,1.

Influence de l'indice du laitier. — Les diagrammes de la figure 132 donnent les chaleurs totales de fusion en fonction de l'indice des laitiers.

La courbe des chaleurs totales de fusion du laitier simplement calcique sert de terme de comparaison. Elle montre que, pour tous les laitiers calciques, quel que soit leur indice, l'addition d'une petite quantité d'alumine a pour effet d'augmenter la fusibilité.

Chaque courbe correspondant à une série de laitiers possédant le même rapport moléculaire entre l'alumine et la chaux, présente un minimum, souvent deux, séparés par un maximum. On voit immédiatement sur le diagramme que les minima les plus bas sont distribués dans deux régions bien distinctes. Les uns existent entre les indices 0,5 et 1,0; les autres ne se trouvent qu'au delà de l'indice 2,0.

La limite entre ces deux catégories de laitiers paraît être le lai-

tier pour lequel le rapport entre l'oxygène de l'alumine et l'oxygène de la chaux est égal à 0,4, ce qui correspond à un rapport moléculaire entre l'alumine et la chaux de 0,133 et à un rapport en poids de 0,245.

Si la teneur en alumine est plus petite que celle du laitier limite, les chaleurs totales de fusion minima se rencontrent au delà de l'in-

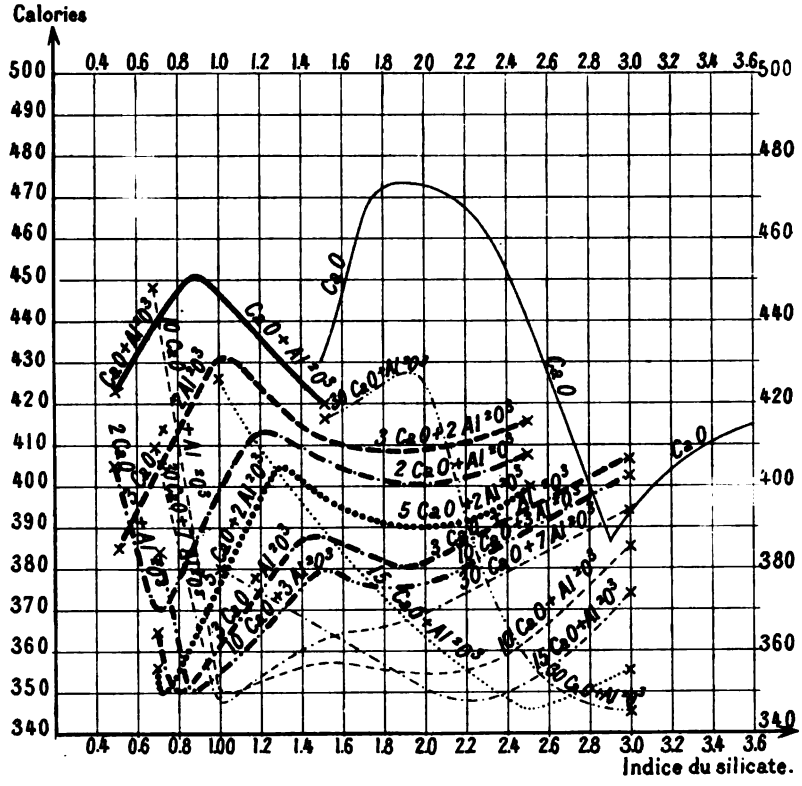

Fig. 132. — Courbes des chaleurs totales de fusion des *laitiers alumino-calciques* en fonction de l'indice du silicate.

dice 2,0; si elle est plus grande, ces minima se groupent un peu en arrière de l'indice 1,0.

Il est d'ailleurs à remarquer que ces chaleurs totales de fusion minima sont sensiblement les mêmes pour les deux catégories de laitiers, tant que la teneur en alumine est inférieure à celle du laitier, pour lequel le rapport moléculaire de l'alumine à la chaux est de 0,5 et le rapport en poids de 0,91.

Les laitiers à forte teneur en alumine donnent, pour les chaleurs totales de fusion, deux minima séparés par un maximum. Le second minimum, d'ailleurs peu accentué, a lieu pour le laitier d'indice 2. Le maximum se rencontre entre les indices 1,5 et 1,0; il se rapproche de l'indice 1,0 quand l'alumine augmente.

Il semble qu'il y ait ainsi deux laitiers eutectiques, l'un entre les aluminates de calcium et certains silicates alumino-calciques composés définis, l'autre entre ces mêmes composés et la silice. Parmi ces composés doit se trouver, dans les laitiers les plus riches en alumine, le protosilicate alumino-calcique connu sous le nom de *humboldtilite*.

Le tableau suivant donne quelques chiffres correspondant au maximum et aux minima.

Laitiers silicatés alumino-calciques.

RAPPORT $\frac{Ox.\ Al^2O^3}{Ox.\ CaO}$	RAPPORT moléculaire $Al^2O^3 : CaO$	PREMIER MINIMUM				MAXIMUM DU MILIEU				SECOND MINIMUM			
		Indice.	SiO^2	Al^2O^3	Chaleur de fusion.	Indice.	SiO^2	Al^2O^3	Chaleur de fusion.	Indice.	SiO^2	Al^2O^3	Chaleur de fusion.
					cal.				cal.				cal.
2,0	0,66	»	»	»	»	1,0	41,86	31,94	430	2,0	59,0	22,5	408
1,5	0,50	0,7	32,93	32,30	370	1,2	45,54	26,06	416	2,0	58,0	19,2	399
1,2	0,40	»	»	»	»	1,3	46,83	22,30	404	2,0	57,6	18,0	390
1,0	0,33	»	»	»	»	1,5	50,0	19,0	388	»	»	»	»
0,9	0,30	»	»	»	»	1,5	49,6	18,0	379	2,0	56,8	15,4	378
0,7	0,23	1,0	38,9	18,5	347	»	»	»	»	»	»	»	»
0,5	0,17	1,0	38,1	14,6	349	»	»	»	»	»	»	»	»
0,2	0,07	»	»	»	»	»	»	»	»	2,5	59,1	4,5	347

A mesure que l'alumine augmente par rapport à la chaux, les indices des laitiers correspondant au maximum et aux minima diminuent.

Influence du rapport moléculaire $\frac{Al^2O^3}{3CaO}$. — La substitution de l'alumine à la chaux exerce sur les laitiers de divers indices une action semblable et importante. De petites quantités d'alumine, successivement croissantes, ajoutées à un laitier calcique, augmentent beaucoup sa fusibilité.

La chaleur totale de fusion passe bientôt par un minimum, correspondant, pour les laitiers de divers indices, à des proportions d'alu-

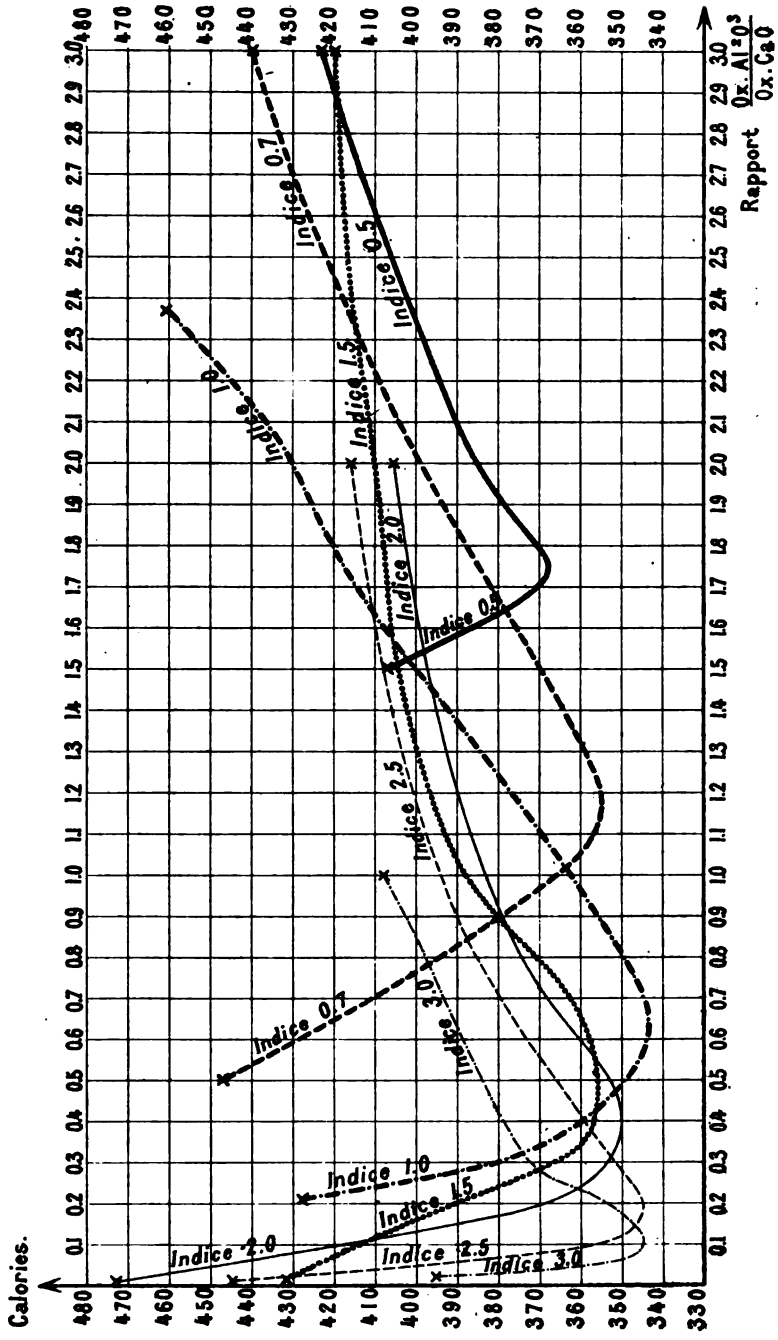

Fig. 133. — Courbes des chaleurs totales de fusion des *laitiers silicatés alumino-calciques* en fonction du rapport moléculaire $Al^2O^3 : 3CaO$; d'après Akerman.

mine différentes. Elle augmente ensuite plus lentement qu'elle n'avait diminué. C'est ce que montrent les diagrammes de la figure 133, qui donnent les chaleurs totales de fusion en fonction du rapport moléculaire $\frac{Al^2O^3}{3CaO}$.

Les chaleurs totales de fusion minima se rencontrent pour les laitiers dont la composition est indiquée ci-après :

Laitiers alumino-calciques à chaleur totale de fusion minima.

INDICE	RAPPORT $\frac{\text{Ox. de } Al^2O^3}{\text{Ox. de CaO}}$	RAPPORT moléculaire $Al^2O^3 : CaO$	RAPPORT en poids $Al^2O^3 : CaO$	COMPOSITION CHIMIQUE			CHALEUR totale de fusion.
				SiO^2	Al^2O^3	CaO	
0,5	1,75	0,58	1,08	26,31	38,33	35,36	369 cal.
0,7	1,20	0,40	0,75	32,35	28,84	38,81	355 —
1,0	0,60	0,20	0,37	38,51	16,27	45,22	347 —
1,5	0,50	0,17	0,31	48,11	12,23	39,66	357 —
2,0	0,31	0,102	0,19	54,40	7,30	38,29	351 —
2,5	0,20	0,067	0,124	59,06	4,51	36,43	347 —
3,0	0,10	0,033	0,062	62,68	2,30	35,02	316 —

Il faut d'autant plus d'alumine pour atteindre la chaleur totale de fusion minima que l'indice du laitier est plus faible.

Des poids à peu près égaux de chaux et d'alumine correspondent à la chaleur totale de fusion la plus faible dans le laitier d'indice 0,5.

Entre les indices 1,0 et 1,5 la chaleur totale de fusion minima se manifeste lorsque le poids de l'alumine est environ 1/3 de celui de la chaux. Cette proportion se réduit à 1/5 dans le laitier d'indice 2 et à 1/16 environ dans celui d'indice 3.

On voit de plus que, dans les laitiers qui présentent les plus faibles chaleurs de fusion, la somme des teneurs en silice et en alumine ne varie qu'entre 60 et 65 p. 100. Le laitier d'indice 1,0 fait cependant exception avec une somme de 55 p. 100 seulement.

La comparaison des résultats obtenus avec les laitiers magnésiens calciques et les laitiers alumino-calciques montre qu'avec ces derniers, à indice égal, les chaleurs totales de fusion sont notablement moins élevées.

Les laitiers alumino-calciques sont gris. Leur texture est vitreuse; seuls les laitiers les plus pauvres en silice et en alumine sont cristallins. Ces derniers sont également seuls à présenter une grande

fluidité, tous les autres restent plus ou moins visqueux bien au-dessus de la température de formation.

Dans les opérations métallurgiques, on produit bien rarement des laitiers ne tenant que silice, alumine et chaux. A côté de ces éléments se rencontrent en quantités plus ou moins grandes de la magnésie, de l'oxyde manganeux, de l'oxyde ferreux. C'est cependant dans cette classe de laitiers que doivent être rangés la plupart des laitiers produits dans la fabrication de la fonte. En voici quelques exemples :

Laitiers de hauts fourneaux.

PROVENANCE	COMPOSITION CHIMIQUE					
	SiO^2	Al^2O^3	CaO	MgO	MnO	FeO
Pont-à-Mousson (fonte de moulage)	31,84	20,64	43,12	2,49	»	1,03
Denain (fonte Thomas)	31,00	14,00	48,0	»	1,5	2,5
Longwy (fonte Thomas)	32,6	16,5	46,0	»	2,0	2,5

Si l'on applique à ces laitiers, d'après leur composition chimique, les chiffres précédemment indiqués, on trouve que leurs chaleurs totales sont respectivement 400, 440 et 410 calories.

Influence de la substitution de MgO *à* CaO. — Les expériences d'Akerman ont porté seulement sur les laitiers d'indice 1,5 — 2,0 et 2,5, dans lesquels la chaux et la magnésie étaient dans la proportion définie par le rapport moléculaire $\frac{MgO}{CaO}$ égal à $\frac{4}{9}$ (9CaO + 4MgO) et à $\frac{2}{7}$ (7CaO + 2MgO).

Les laitiers d'indice 1,5, correspondant au rapport moléculaire $\frac{MgO}{CaO}$ égal à $\frac{4}{9}$, donnent des chaleurs totales de fusion plus faibles que celles des laitiers calciques, tant que le rapport moléculaire $\frac{Al^2O^3}{9CaO + 4MgO}$ est inférieur à $\frac{1}{9}$; c'est le contraire au-dessus de $\frac{1}{9}$.

Pour les laitiers d'indice 2,0 et 2,5, la présence de la magnésie ne diminue les chaleurs totales de fusion que pour les très faibles teneurs en alumine, au delà elle les augmente notablement (fig. 134).

Tous ces laitiers sont gris. Ils présentent une structure cristalline seulement pour les faibles teneurs en alumine; la structure est vitreuse quand l'alumine augmente. Seuls, les laitiers d'indice 1,5,

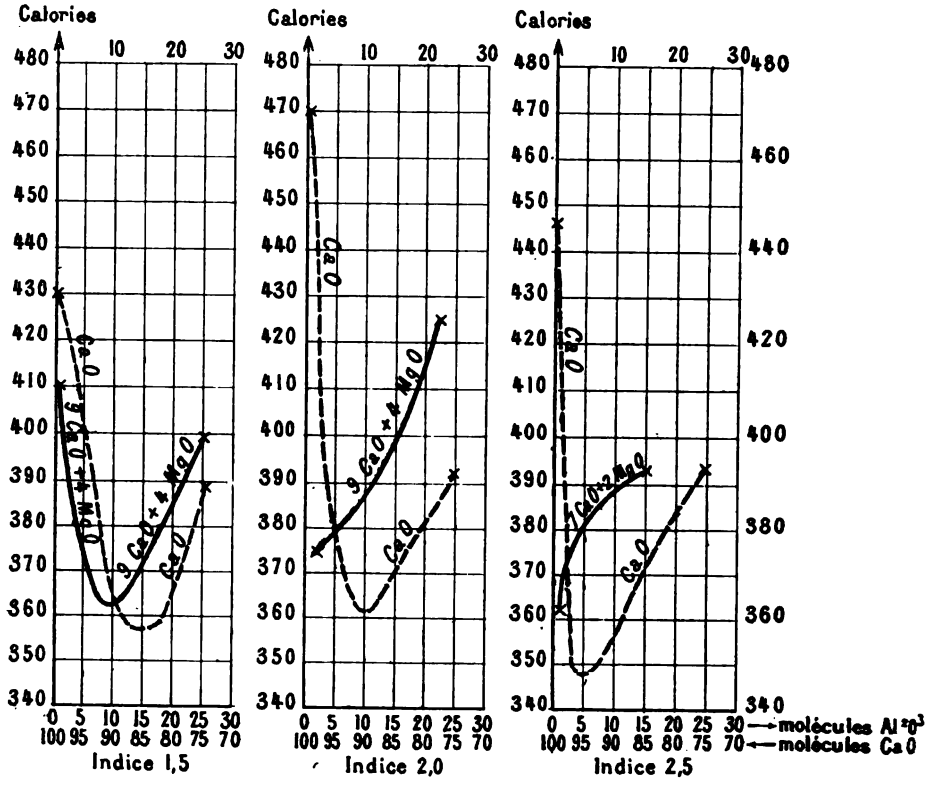

Fig. 134. — Courbes des chaleurs totales de fusion des *laitiers silicatés alumino-calciques* montrant l'influence de la substitution de la magnésie à la chaux.

où le rapport moléculaire $\frac{Al^2O^3}{9CaO + 4MgO}$ est inférieur à $\frac{1}{20}$ sont fluides; tous les autres sont plus ou moins visqueux.

On trouve dans tous les laitiers obtenus dans la fabrication de la fonte au haut fourneau, les quatre constituants SiO^2 — Al^2O^3 — CaO — MgO; beaucoup contiennent en plus de l'oxyde ferreux et de l'oxyde manganeux. Les chiffres du tableau suivant, empruntés à Akerman, donnent la composition de quelques-uns de ces laitiers.

Laitiers de hauts fourneaux.

Nos	PROVENANCE	COMPOSITION CHIMIQUE								
		SiO^2	Al^2O^3	K^2O	Na^2O	CaO	MgO	MnO	FeO	CaS
1	Clarence à Middlesbro 1879.	31,4	22,3	0,12	1,17	30,9	10,0	0,96	0,03	3,85
2	Coltness (Ecosse) 1879. . .	38,1	15,1	»	»	35,5	12,3	0,59	0,47	5,72
3	Hagfors 1883.	42,0	5,2	0,67	0,39	31,1	18,4	0,73	0,36	0,52
4	Degerfors 1879	49,6	8,7	»	»	32,6	7,7	0,49	0,64	»
5	Gammelkroppa 1884. . . .	53,2	7,2	»	»	17,4	20,4	0,49	0,82	»
6	Flik 1877.	51,4	3,9	»	»	25,0	16,1	1,76	0,95	»
7	Gammelbo 1865.	53,6	6,4	»	»	22,3	16,4	0,57	0,68	»
8	Klenshyttan 1879	53,4	10,7	»	»	30,6	3,0	0,38	1,29	»
9	Ulfshyttan 1879.	58,5	3,7	»	»	25,6	10,1	0,71	1,29	»

Leurs rapports caractéristiques et leurs chaleurs totales de fusion sont reproduites ci-après :

Laitiers de hauts fourneaux.

NUMÉROS	INDICE	RAPPORT $\frac{\text{Ox. de } Al^2O^3}{\text{Ox. de } \Sigma RO}$	RAPPORT moléculaire MgO : CaO.	CHALEUR totale de fusion.	OBSERVATIONS
1	0,70	0,78	0,45	411 cal.	Laitier au coke.
2	0,72	0,46	0,49	458 —	—
3	1,17	0,14	0,82	415 —	Laitier au bois
4	1,59	0,32	0,33	351 —	—
5	1,69	0,25	1,66	401 —	—
6	1,72	0,13	0,90	414 —	—
7	1,77	0,23	1,04	410 —	—
8	1,87	0,48	0,14	361 —	—
9	2,31	0,15	0,55	365 —	—

Synthèse des expériences. — Un diagramme analogue à celui des laitiers magnésiens calciques a été établi pour les laitiers alumino-calciques. Les courbes d'égale chaleur totale de fusion sont espacées l'une de l'autre de 20 calories. Les coordonnées triaxiales donnent les teneurs en silice, alumine et chaux (fig. 135).

La surface des chaleurs totales de fusion, dont les courbes sont les lignes de niveau projetées, présente deux dépressions importantes séparées par un seuil peu élevé qui se constate pour la teneur en silice de 50 p. 100. Les fonds des deux dépressions sont sensiblement au même niveau; ils se rencontrent l'un pour la teneur en

silice de 55 à 60 p. 100, l'autre pour la teneur d'environ 40 p. 100.

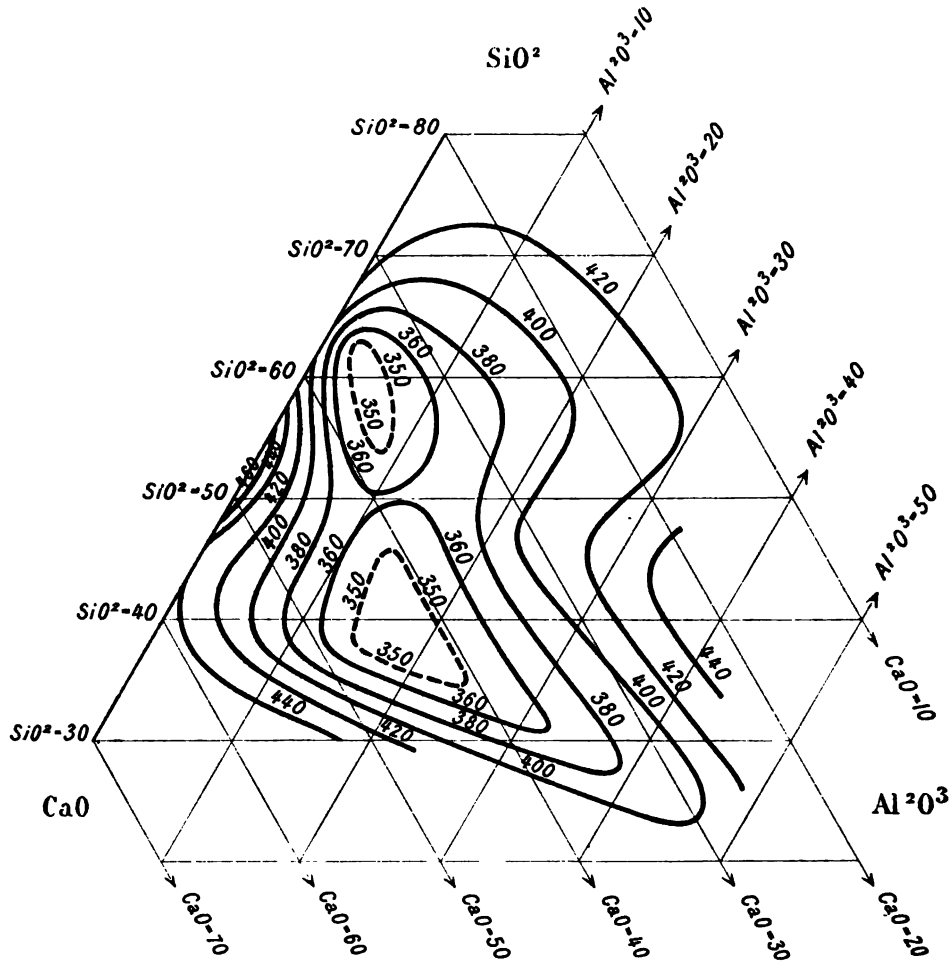

Fig. 135. — Abaque des chaleurs totales de fusion des *laitiers silicatés alumino-calciques.*

Voici d'ailleurs la composition centésimale des laitiers dont les chaleurs totales de fusion sont minima :

	SiO^2	Al^2O^3	CaO	Chaleurs totales de fusion.
Minimum inférieur . . .	56	8	36	342 cal.
Second minimum. . . .	40	16	44	342 —

Tous les laitiers de hauts fournaux au charbon de bois viennent se placer dans la dépression à forte teneur en silice; sur le relèvement

inférieur de la seconde dépression se trouvent tous les laitiers des hauts fourneaux au coke. Pour ceux-ci, la forme allongée des courbes vers le sommet Al^2O^3 montre qu'une forte teneur en alumine n'augmente que peu la chaleur totale de fusion, à condition de diminuer la teneur en silice de la moitié de l'augmentation de la teneur en alumine.

Si l'on met en regard les diagrammes relatifs aux laitiers magnésiens et aux laitiers alumineux, on voit que les grands axes des dépressions sur l'un des diagrammes sont perpendiculaires aux grands axes des dépressions sur l'autre. La présence simultanée de l'alumine et de la magnésie a donc pour effet, tout en abaissant les dépressions, de régulariser leur forme, de telle sorte qu'à partir du centre des dépressions, des variations égales dans les teneurs soit en silice, soit en alumine, soit en magnésie, soit en chaux, doivent correspondre à des variations peu différentes des chaleurs totales de fusion.

Il est à remarquer que le seuil qui sépare les deux dépressions correspond très sensiblement aux mêmes teneurs en silice et chaux pour les laitiers magnésiens et pour les laitiers alumineux. On a en effet approximativement pour la composition chimique centésimale :

$$SiO^2 = 51 \quad MgO = 13 \quad CaO = 36$$

pour le laitier magnésien, et

$$SiO^2 = 50 \quad Al^2O^3 = 12 \quad CaO = 38$$

pour le laitier alumineux.

Mais, tandis que la chaleur totale de fusion de celui-ci est seulement de 360 calories, celle du laitier magnésien est un peu supérieure à 420 calories.

β) Températures d'affaissement. — On ne possède pas de bien nombreuses expériences sur les températures d'affaissement des laitiers alumino-calciques avec ou sans magnésie. Les études de Paul Gredt en 1889 ont porté seulement sur les laitiers d'indice égal à l'unité.

Dans une première série d'expériences, il a déterminé par la méthode des cônes de Seger, les températures d'affaissement des laitiers alumino-calciques; dans une seconde série il a établi l'influence de la substitution partielle de la magnésie à la chaux.

Laitiers alumino-calciques. — Une addition d'alumine au laitier calcique d'indice 1,0, dont la température d'affaissement est de 1 570°, a pour effet d'abaisser d'abord rapidement jusqu'à une teneur en alumine de 15 p. 100, plus lentement ensuite, la température d'affaissement. Celle-ci atteint un minimum de 1 410°, quand le rapport en poids de l'alumine à la chaux est de 0,608, ce qui correspond à

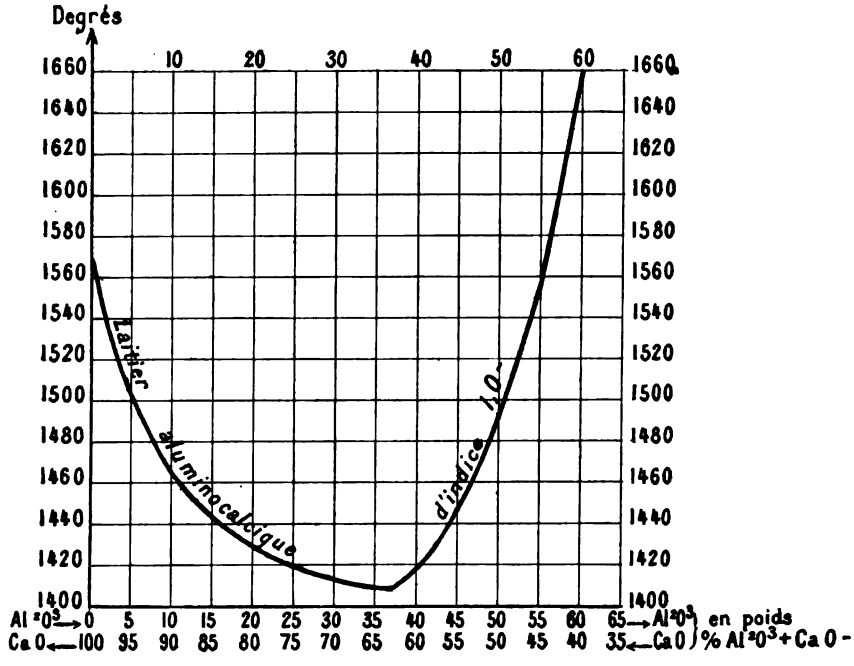

Fig. 136. — Courbe des températures d'affaissement des *laitiers alumino-calciques protosilicatés.*

un laitier dans lequel le rapport de l'oxygène de l'alumine à celui de la chaux est égal à l'unité. La composition de ce laitier s'exprime par la formule $3SiO^2$, $(Al^2O^3 + 3CaO)$.

A partir du minimum, la température d'affaissement se relève très brusquement avec la teneur en alumine. Elle atteint 1 490° quand l'alumine et la chaux sont à poids égaux, et dépasse 1 660° quand ces poids sont dans le rapport $\frac{3}{2}$ (fig. 136).

Le tableau suivant donne la composition chimique et la température d'affaissement des laitiers étudiés.

Laitiers alumino-calciques protosilicatés.

DÉSIGNATION	COMPOSITION CHIMIQUE CENTÉSIMALE			RAPPORT $\frac{\text{Ox. de } Al^2O^3}{\text{Ox. de CaO}}$	RAPPORT moléculaire $Al^2O^3 : CaO$	RAPPORT en poids $Al^2O^3 : CaO$	TEMPÉRATURE d'affaissement.
	SiO^2	Al^2O^3	CaO				
a	34,8	»	65,2	0	»	»	1570°
b	35,4	2,2	62,4	0,0528	0,0176	0,0322	1526°
c	35,8	4,08	60,12	0,1098	0,0366	0,067	1492°
d	36,3	6,22	57,48	0,177	0,059	0,108	1468°
e	36,8	8,36	54,84	0,249	0,083	0,152	1451°
f	37,4	10,32	52,28	0,327	0,109	0,200	1439°
g	37,8	12,94	49,26	0,429	0,143	0,262	1430°
h	38,3	15,30	46,40	0,543	0,181	0,330	1422°
i	38,8	17,80	43,40	0,666	0,222	0,405	1417°
j	39,5	20,20	40,30	0,810	0,270	0,492	1412°
k	40,0	22,8	37,2	0,996	0,332	0,608	1410°
l	40,6	25,4	33,9	1,215	0,405	0,740	1430°
m	41,2	28,1	30,7	1,500	0,50	0,91	1468°
n	41,8	31,0	27,2	1,68	0,56	1,13	1526°
o	42,5	33,8	23,7	2,34	0,78	1,42	1615°
p	43,2	36,7	20,1	3,00	1,00	1,82	> 1671°

On possède ainsi, sur les laitiers alumino-calciques d'indice égal à l'unité, des éléments suffisants pour comparer les chaleurs totales de fusion aux températures d'affaissement. Le diagramme de la figure 137 établit cette comparaison en fonction du rapport de l'oxygène de l'alumine à l'oxygène de la chaux.

Les courbes obtenues pour les chaleurs totales de fusion et pour les températures d'affaissement sont tout à fait semblables et les variations sont de même sens. On peut ainsi se rendre compte d'une manière très approximative de la fusibilité de divers laitiers en comparant soit leurs chaleurs totales de fusion, soit leurs températures d'affaissement. Il y a cependant une petite différence dans la position du minimum qui se manifeste pour un rapport $\frac{\text{Ox. de } Al^2O^3}{\text{Ox. de CaO}}$ égal à 0,7 sur la courbe des chaleurs totales de fusion, alors qu'il ne se trouve que pour le rapport 0,9 environ sur la courbe des températures d'affaissement.

En ce qui concerne les laitiers alumino-calciques d'indice 1, la courbe de la figure 138 (p. 530) permet d'obtenir assez approximativement les températures d'affaissement en fonction des chaleurs totales de fusion et réciproquement.

Influence de la substitution de MgO *à* CaO. — Avec un laitier

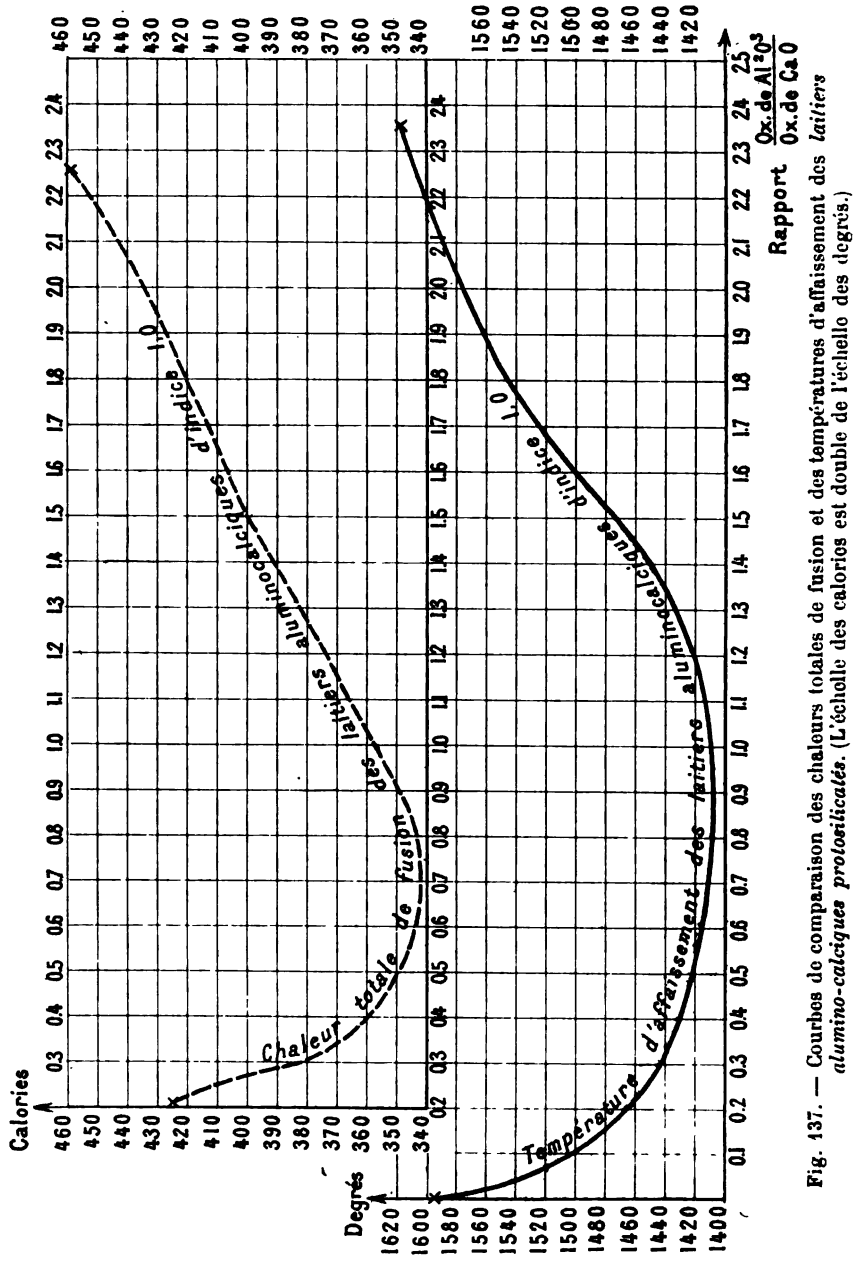

Fig. 137. — Courbes de comparaison des chaleurs totales de fusion et des températures d'affaissement des *laitiers alumino-calciques protosilicatés*. (L'échelle des calories est double de l'échelle des degrés.)

d'indice 1, alumino-calcique, on ne peut ainsi obtenir une tempéra-

ture d'affaissement inférieure à 1410°. Si l'on part de ce laitier à température d'affaissement minima et qu'on y substitue de la magnésie à la chaux, la température d'affaissement s'abaisse tant que le rapport en poids de la magnésie à la chaux est inférieur à 0,625 ou $\frac{5}{8}$. Pour ce rapport, la température d'affaissement est minima (1350°); elle se relève au delà jusqu'à 1497°, qui est la température d'affaissement du laitier magnésien ne contenant plus de chaux (fig. 139).

Le tableau suivant donne les températures d'affaissement de divers laitiers avec leur composition chimique :

Laitiers alumino-calciques magnésiens protosilicatés.

DÉSIGNATION	COMPOSITION CHIMIQUE CENTÉSIMALE				RAPPORT moléculaire MgO : CaO	RAPPORT en poids MgO : CaO	TEMPÉRATURE d'affaissement.
	SiO^2	Al^2O^3	CaO	MgO			
a'	40,0	22,8	37,2	»	»	»	1410°
b'	40,5	23,2	33,7	2.60	0,111	0,0797	1378°
c'	40,9	23,4	30,66	5,04	0,248	0,1782	1365°
d'	41,4	23,6	26,8	8,2	0,427	0,307	1357°
e'	41,7	28,8	23,4	11,1	0,660	0,475	1352°
f'	42,0	24,0	20,8	13,2	0,870	0,625	1350°
g'	42,6	24,3	17,2	15,9	1,490	1,07	1359°
h'	43,2	24,6	12,1	20,1	2,30	1,65	1368°
i'	43,7	24,8	8,15	33,35	3,96	2,85	1381°
j'	44,3	25,1	4,2	26,40	7,5	6,40	1410°
k'	44,7	25,5	»	29,80	∞	∞	1497°

Les laitiers qui présentent les températures d'affaissement minima sont caractérisés par les éléments suivants :

LAITIERS D'INDICE 1	RAPPORT $\frac{Ox. de Al^2O^3}{Ox.de(MgO+CaO)}$	RAPPORT moléculaire MgO : CaO	RAPPORT en poids Al^2O^3:(MgO+CaO)	RAPPORT en poids MgO : CaO	COMPOSITION CHIMIQUE				TEMPÉRATURE d'affaissement.
					SiO^2	Al^2O^3	CaO	MgO	
Laitier calcique.	1	0	0,608	0	40,0	22,7	37,3	0	1410°
Laitier magnésien calcique.	1	0.625	0,685	0,681	42,0	24,0	20,8	13,2	1350°

Pour calculer les températures d'affaissement des autres laitiers magnésiens calciques d'indice 1, Paul Gredt admet que la magnésie

exerce la même action sur tous les laitiers calciques d'indice 1.

Soit, par exemple, un laitier magnésien calcique *f* dont on connaît la composition chimique, et qui est caractérisé par des rapports

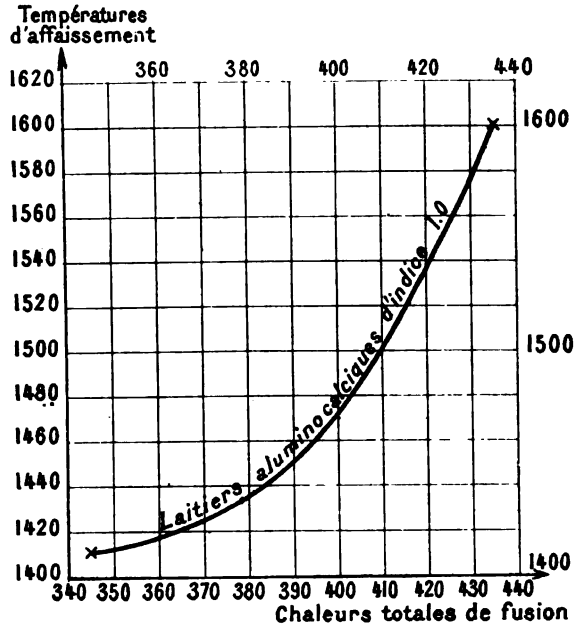

Fig. 138. — Courbe des températures d'affaissement en fonction des chaleurs totales de fusion pour les *laitiers protosilicatés*.

moléculaires $\frac{Al^2O^3}{CaO + MgO}$ et $\frac{MgO}{CaO}$ respectivement égaux à 0,109 et à 0,248 ; on calcule comme suit sa température d'affaissement :

$$\frac{\text{Température cherchée}}{\text{Température du laitier } f} = \frac{\text{Température du laitier } c'}{\text{Température du laitier } a'}.$$

En fait, rien ne justifie un tel mode de calcul, et les expériences d'Akerman montrent que les températures d'affaissement ainsi calculées sont certainement inexactes ; tout au plus peut-on les considérer comme une approximation plus ou moins éloignée de la réalité.

3° Scories ferro-calciques. — Les scories ferro-calciques jouent un rôle particulièrement important dans la métallurgie du plomb et du cuivre. La chaux peut y être remplacée en plus ou moins grande proportion par la magnésie et la baryte ; à l'oxyde de fer s'ajoutent souvent l'oxyde manganeux et l'oxyde de zinc.

De nombreuses mesures ont été faites au laboratoire de l'Institut technologique de Boston, par le professeur H. O. Hofman, qui a

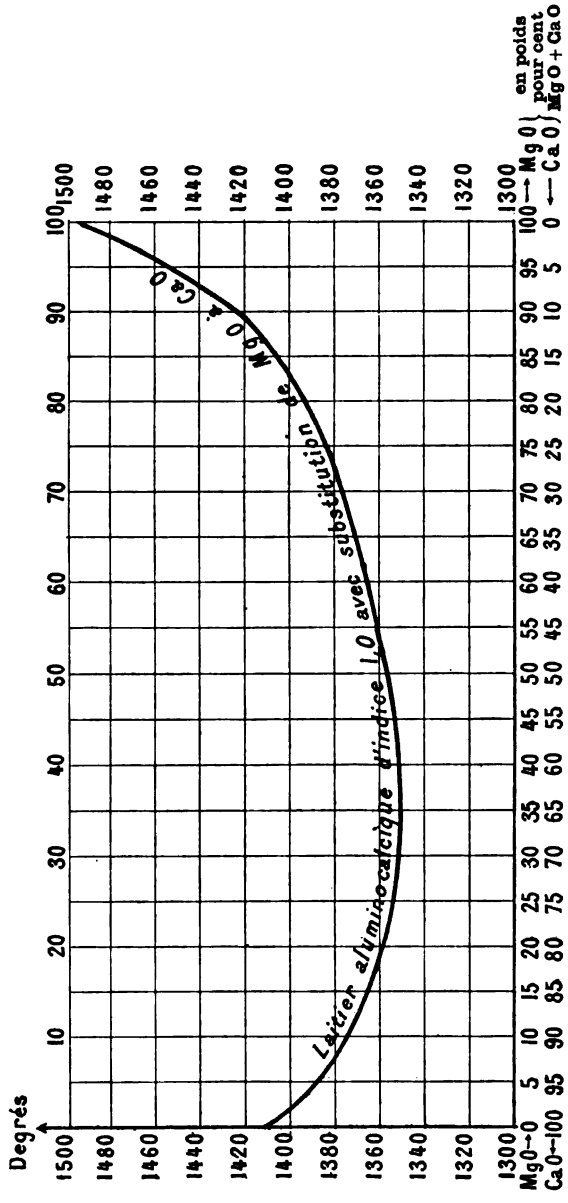

Fig. 139. — Courbe montrant l'influence de la substitution de la magnésie à la chaux dans les *laitiers protosilicatés alumino-calciques.*

déterminé les températures d'affaissement des scories à diverses teneurs par comparaison avec des cônes de Seger. Elles ont porté

d'abord sur les scories ferro-calciques de différents indices ; on a étudié ensuite l'action du remplacement des bases oxyde ferreux et chaux, par l'oxyde manganeux, l'oxyde de zinc, la magnésie et la baryte [1].

Influence de l'indice sur les températures d'affaissement. — Les essais effectués sur des scories où le rapport en poids de l'oxyde ferreux à la chaux était de 2,0 ont donné les résultats suivants (fig. 140) :

Scories ferro-calciques (rapport en poids $\frac{FeO}{CaO} = 2,0$).

INDICE	COMPOSITION CHIMIQUE			TEMPÉRATURE d'affaissement.
	SiO^2	FeO	CaO	
0,50	18,67	54,23	27,10	1190°
0,75	25,61	49,60	24,79	1180°
1,00	31,47	45,68	22,85	1190°
1,25	36,47	42,36	21,17	1180°
1,50	40,80	39,46	19,74	1160°
1,75	44,55	36,97	18,48	1140°
2,00	47,86	34,77	17,37	1120°
2,25	50,80	32,78	16,40	1115°
2,50	53,44	31,04	15,52	1110°
2,75	55,81	29,46	14,73	1110°
3,00	57,95	28,04	14,01	1130°
3,25	59,87	26,75	13,38	1310°

Les scories d'indice compris entre 0,5 et 1,25 présentent, à 10° près, la même température d'affaissement (1180° à 1190°). Celle-ci s'abaisse ensuite assez rapidement jusqu'à 1120°, température correspondant au laitier bisilicaté, puis elle passe par un minimum de 1110° pour un indice de 2,50 à 2,75. Pour la scorie d'indice 3, elle atteint déjà 1130° et elle s'accroît brusquement de 200° environ entre les scories d'indice 3,00 et 3,25.

Les scories basiques fondent brusquement à la température d'affaissement et deviennent très fluides ; elles sont légèrement magnétiques. Les scories acides s'affaissent lentement et contiennent de la silice non dissoute.

Dans la fusion des minerais, on ne se préoccupe pas seulement de

1. *Transactions of the American Institute of Mining Engineers*, 1900. H. O. Hofman.

calculer le lit de fusion en vue d'obtenir la scorie à température d'affaissement minima. Au delà de l'indice 2,0, et particulièrement pour les indices 2,50 à 2,75, les scories sont trop visqueuses pour donner lieu à une bonne coulée au four à cuve.

On s'en tient généralement à la scorie d'indice 1, avec une teneur en oxyde ferreux double de la teneur en chaux. Sa composition est

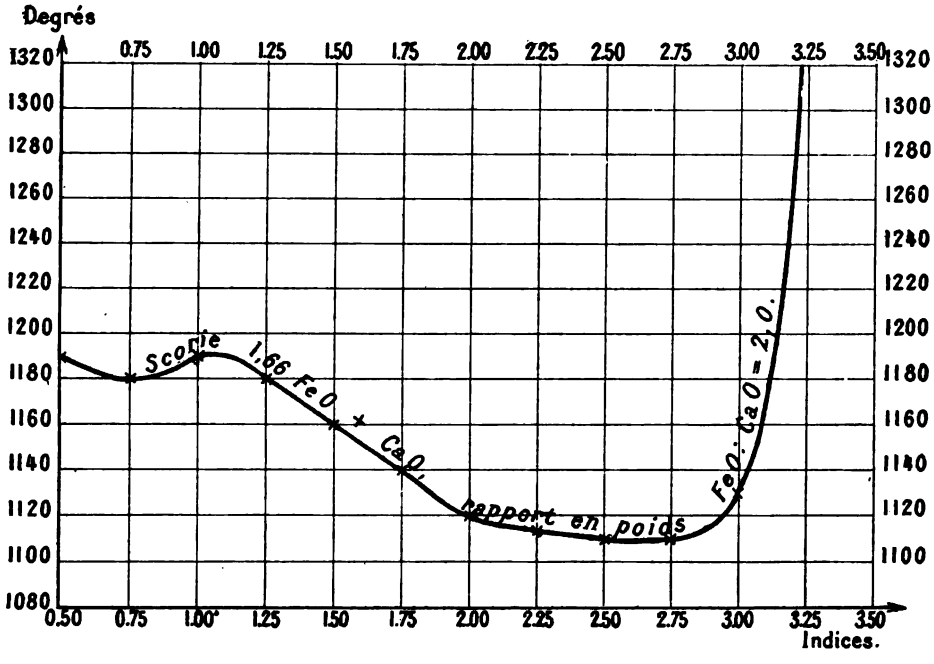

Fig. 140. — Courbe des températures d'affaissement des *scories ferro-calciques* en fonction des indices.

représentée par la formule 2 (3FeO + 2CaO), $5SiO^2$ et correspond aux teneurs pour cent ci-après :

SiO^2 : 31,47 — FeO : 45,68 — CaO : 22,85.

Influence de la teneur en chaux. — Les résultats trouvés pour les scories de divers indices sont réunis dans les diagrammes de la figure 141, qui donnent les températures d'affaissement en fonction de la teneur pour cent en chaux. Les expériences ont porté sur des scories d'indices espacés de 0,25, entre les indices 0,5 et 3,3.

La figure 141 montre que les scories étudiées peuvent se diviser en

deux groupes, suivant que leur indice est plus petit ou plus grand que l'unité.

Dans le premier groupe, l'augmentation de la teneur en chaux

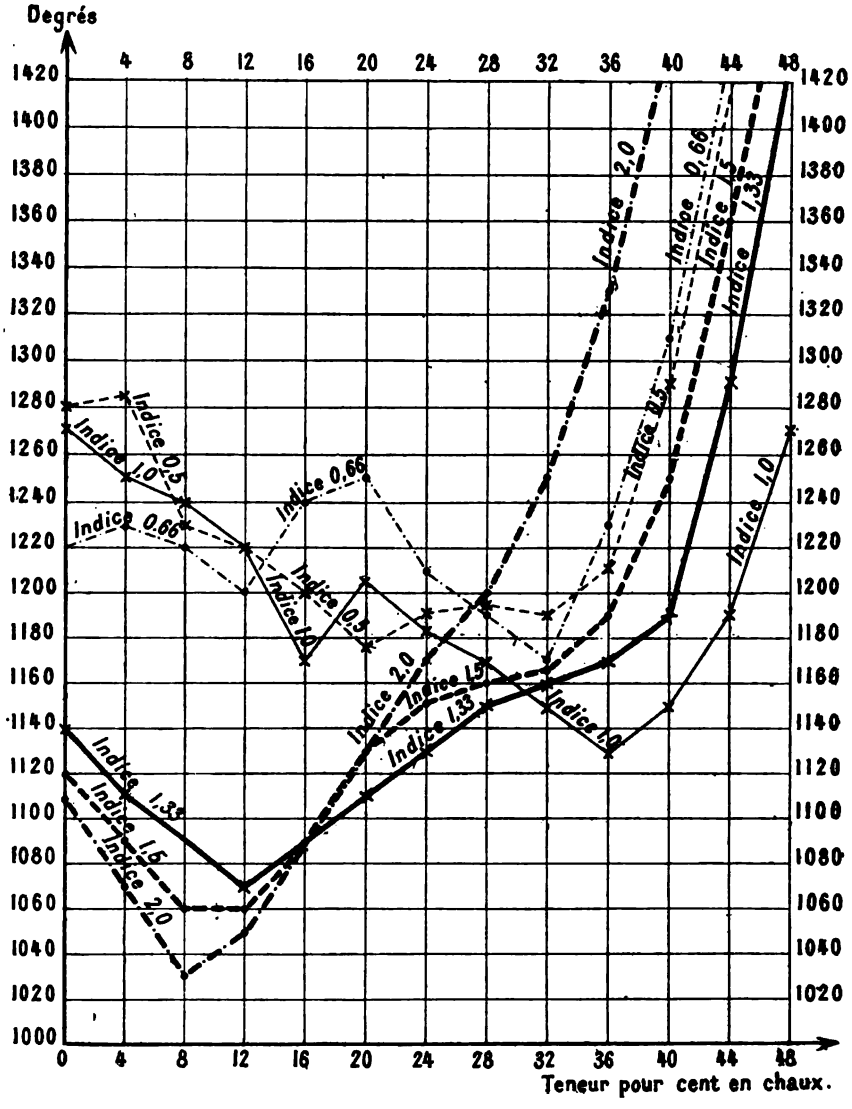

Fig. 141. — Diagrammes des températures d'affaissement des *scories ferro-calciques*, en fonction de la teneur en chaux p. 100 (Hofman).

produit d'abord des effets un peu irréguliers qui se traduisent cependant par une baisse de la température d'affaissement. Celle-ci passe

par un premier minimum pour des teneurs en chaux qui sont, suivant les indices, comprises entre 10 et 20 p. 100. Au delà du minimum, la température croît en même temps que la chaux augmente, mais après avoir atteint un maximum, elle redescend à un second minimum entre les teneurs en chaux de 32 à 36 p. 100.

L'introduction de la chaux dans les scories du second groupe (scories d'indices 1,33, 1,5, 2,0) produit des résultats beaucoup plus réguliers. Après un important abaissement de la température d'affaissement des scories ferreuses jusqu'à un minimum correspondant à une teneur en chaux de 8 à 12 p. 100, de nouvelles additions de chaux provoquent un brusque relèvement. Celui-ci est d'autant plus rapide que l'indice de la scorie est plus élevé.

Ces résultats sont résumés dans le tableau suivant :

Scories ferro-calciques à température d'affaissement minima.

INDICE	TEMPÉRATURE d'affaissement de la scorie ferreuse	PREMIER MINIMUM				SECOND MINIMUM			
		COMPOSITION CHIMIQUE			TEMPÉRATURE d'affaissement.	COMPOSITION CHIMIQUE			TEMPÉRATURE d'affaissement.
		SiO^2	FeO	CaO		SiO^2	FeO	CaO	
0,50	1280°	18,19	61,81	20	1175°	18,78	49,22	32	1190°
0,66	1220°	22,49	55,51	12	1200°	23,70	44,30	32	1170°
1,00	1270°	30,76	53,24	16	1170°	32,30	31,70	36	1130°
1,33	1140°	36,80	51,20	12	1070°	»	»	»	»
1,50	1120°	39,78	48,22	12	1060°	»	»	»	»
2,00	1110°	46,53	45,47	8	1030°	»	»	»	»

Au point de vue métallurgique, les scories protosilicatées sont les plus importantes. Dans la fusion des minerais de plomb, on travaille souvent au voisinage du premier minimum, avec une teneur en oxyde ferreux de 53 à 55 p. 100. Cette marche en scorie pauvre en chaux est particulièrement utile avec les minerais zincifères ; l'oxyde de zinc beaucoup plus soluble dans les scories ferreuses que dans les scories calciques peut ainsi passer dans la scorie.

Il y a lieu de remarquer, pour la scorie protosilicatée, que le second minimum n'a lieu que pour la teneur de 36 p. 100 en chaux et correspond à une température de 1130°. Il en résulte qu'on peut y faire varier dans de larges limites les proportions d'oxyde ferreux et de chaux tout en conservant à la scorie une fusibilité suffisante.

Les scories de la fusion des minerais de cuivre au four à cuivre sont souvent notablement plus acides et leur indice atteint quelquefois 1,50. Dans la méthode galloise au four à réverbère, il n'y a aucun inconvénient à atteindre et à dépasser l'indice 2,0. Cependant au four à cuve, ces scories acides restent visqueuses, et elles rendent la marche beaucoup plus lente qu'avec les scories plus basi-

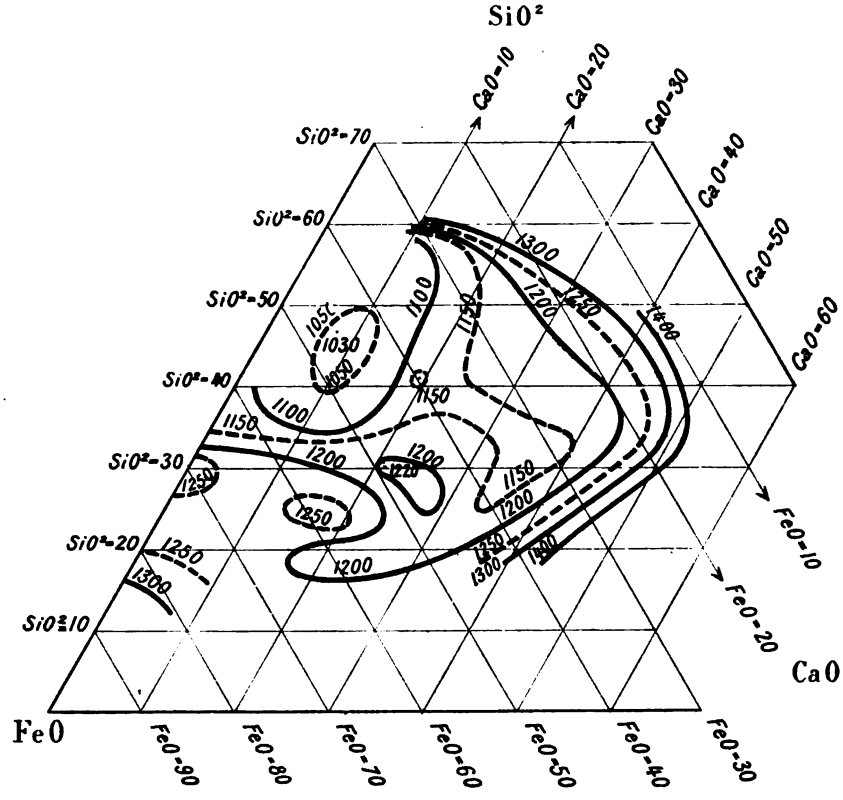

Fig. 142. — Abaque des températures d'affaissement dans les *scories ferro-calciques*.

ques. Dans certains cas, au contraire, elles présentent sur celles-ci l'avantage de ne pas attaquer les parois réfractaires des fours, ce qui est très important, quand on ne dispose que de fours à parois en maçonnerie.

Synthèse des résultats obtenus. — La figure 142 résume tous les résultats obtenus par des courbes donnant les températures d'affaissement des scories ferro-calciques.

L'ensemble des courbes est là beaucoup moins régulier que sur les figures correspondant aux chaleurs totales de fusion des laitiers magnésiens calciques et alumino-calciques. On remarque une dépression profonde entre les teneurs en silice 40 à 50 p. 100 et les teneurs en chaux 5 à 15 p. 100. Vers les teneurs croissantes en chaux, la dépression se relève et la surface présente alors un grand plateau où la température d'affaissement monte lentement de 1 100° à 1 200°, avec quelques pointements et ondulations.

Il en résulte que, dans de très larges limites, on peut imposer de

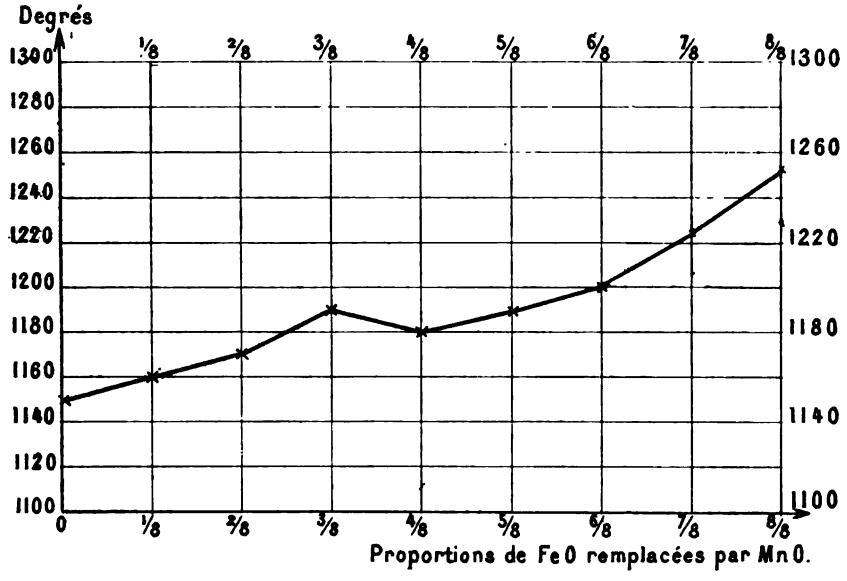

Fig. 143. — Diagramme montrant l'influence de la substitution de l'oxyde manganeux à l'oxyde ferreux dans les *scories ferro-calciques*.

grandes variations aux teneurs pour cent de la silice, de l'oxyde ferreux et de la chaux, sans que les températures d'affaissement éprouvent des changements importants.

La scorie qui correspond à la température minima d'affaissement a pour composition centésimale :

SiO^2 : 45,0 CaO : 10,0 FeO : 45. Température d'affaissement : 1025°.

Substitution de MnO *à* FeO. — Toutes les substitutions d'un constituant à un autre ont été effectuées sur une scorie d'indice 1,

tenant : SiO^2 : 32,1 — FeO : 35,9 — CaO : 32,0 et dont la température d'affaissement est de 1 150°.

La substitution de l'oxyde manganeux à l'oxyde ferreux a pour effet de rendre les scories plus fluides, mais elle élève en même temps leur température d'affaissement à peu près proportionnellement à la teneur en manganèse.

La température d'affaissement de la scorie ferreuse est de 1 150°; celle de la scorie exclusivement manganésée de 1 250°.

Le diagramme de la figure 143 montre les variations de la température d'affaissement en fonction de la teneur en oxyde manganeux. Il n'y a pas de composé eutectique, et l'addition de MnO a simplement pour effet d'augmenter la température d'affaissement. Ce résultat était un peu à prévoir; les oxydes ferreux et manganeux sont isomorphes et solubles l'un dans l'autre en toutes proportions, ainsi que la plupart de leurs composés, et dans ce cas il n'y a aucune tendance à la production d'une solution eutectique.

Substitution de MgO *à* CaO (fig. 144). — La plupart des fondeurs évitent, autant qu'ils le peuvent, l'introduction de la magnésie dans les lits de fusion. Celle-ci a en effet pour résultat, même en faible proportion, d'élever rapidement la température d'affaissement des scories, qui reste toujours supérieure à la température d'affaissement de la scorie ferro-calcique. Celle-ci se manifeste à 1 150°, tandis que la température d'affaissement, après substitution complète de la magnésie à la chaux, dépasse 1 400°.

Ces scories magnésiennes sont peu fluides; elles sont opaques avec un état vitreux et une couleur gris noir.

Substitution de BaO *à* CaO (fig. 144). — La substitution de la baryte à la chaux abaisse dans une large mesure la température d'affaissement, quelle que soit la proportion de baryte substituée.

La température minima de 985° est atteinte pour la scorie tenant 8 de chaux p. 65,66 de baryte. Pour les teneurs supérieures en baryte, la température d'affaissement se relève légèrement et est de 1 010° pour la scorie ferro-barytique.

Ces scories barytiques sont opaques, peu fluides, de couleur noire ou gris d'acier, à état vitreux.

Substitution de ZnO *à* CaO (fig. 144). — La courbe des températures d'affaissement est fort irrégulière. Partant de 1 150°, elle présente d'abord un premier minimum pour 1 130° (chaux remplacée par oxyde de zinc : $\frac{1}{8}$); elle repasse par 1 150° pour atteindre le maximum de 1 240° (chaux remplacée : $\frac{1}{2}$). Un second minimum

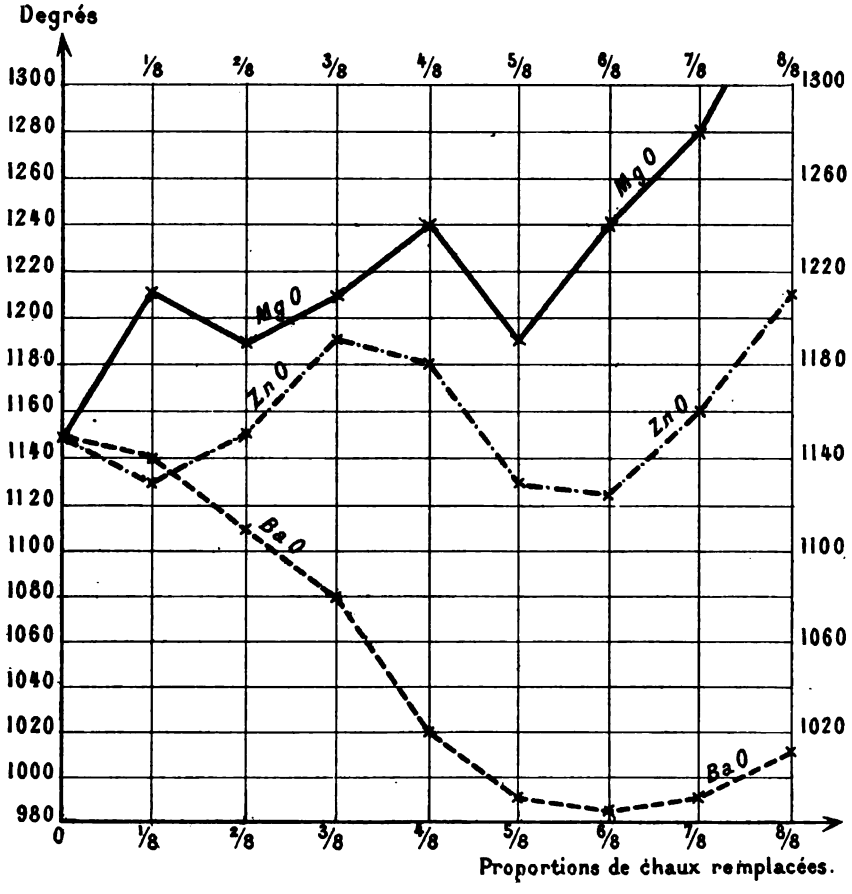

Fig. 144. — Diagrammes montrant l'influence de la substitution de la magnésie de la baryte et de l'oxyde de zinc à la chaux sur les températures d'affaissement.

se manifeste ensuite quand il ne reste plus que $\frac{1}{4}$ de la chaux initiale, et enfin la température d'affaissement remonte à 1 210° pour la scorie ferro-zincique ne tenant plus de chaux.

La forme de la courbe semble indiquer, dans les scories où $\frac{3}{8}$ de la chaux sont remplacées par l'oxyde de zinc, la présence d'un

composé défini donnant lieu à deux solutions eutectiques d'une part avec un silicate ferro-calcique, d'autre part avec un silicate ferro-zincique.

L'expérience montre d'ailleurs que la solubilité de l'oxyde de zinc dans les scories est d'autant plus considérable que celles-ci sont plus riches en oxyde ferreux.

Les scories obtenues deviennent de plus en plus visqueuses avec l'augmentation de la teneur en oxyde de zinc. Elles sont brunes ou noires, à structure plutôt grenue que vitreuse.

Substitution de Al^2O^3 *à* SiO^2 (fig. 145). — Le remplacement partiel de la silice par l'alumine a pour effet d'augmenter beaucoup la tem-

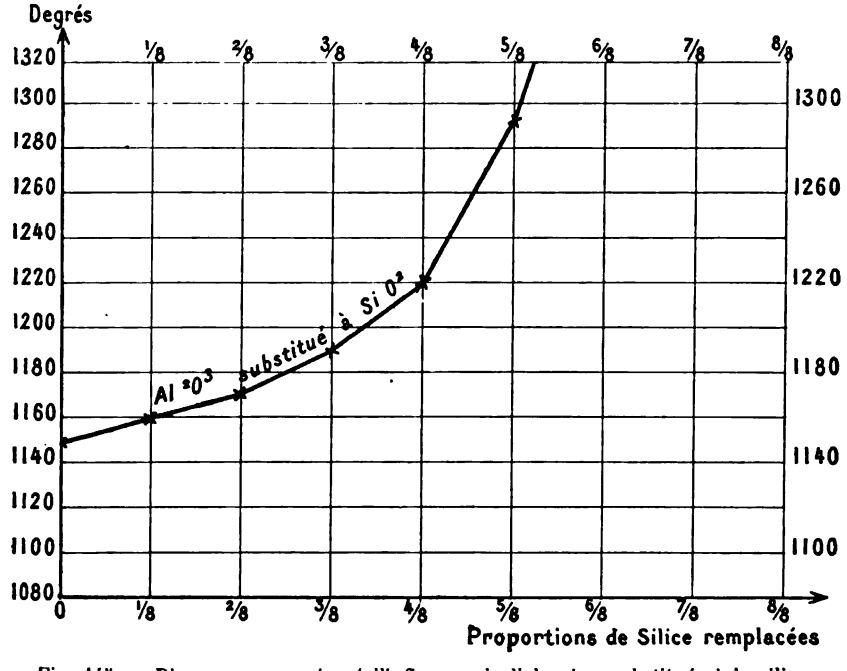

Fig. 145. — Diagramme montrant l'influence de l'alumine substituée à la silice sur les températures d'affaissement (Hofman).

pérature d'affaissement surtout pour les fortes teneurs en alumine.

Toutes ces scories manquent de fluidité ; elles sont opaques et leur couleur varie du noir au gris foncé. La cassure est terne, quelquefois légèrement vitreuse.

La température élevée de formation montre que les minerais alu-

mineux ne peuvent être fondus seuls et qu'il est nécessaire de leur adjoindre des minerais siliceux.

Substitution de Al^2O^3 *à* FeO (fig. 146). — La température d'affaissement reste sensiblement constante tant que l'alumine ne remplace pas plus des $\frac{3}{5}$ de l'oxyde ferreux. Au delà, elle s'élève assez rapi-

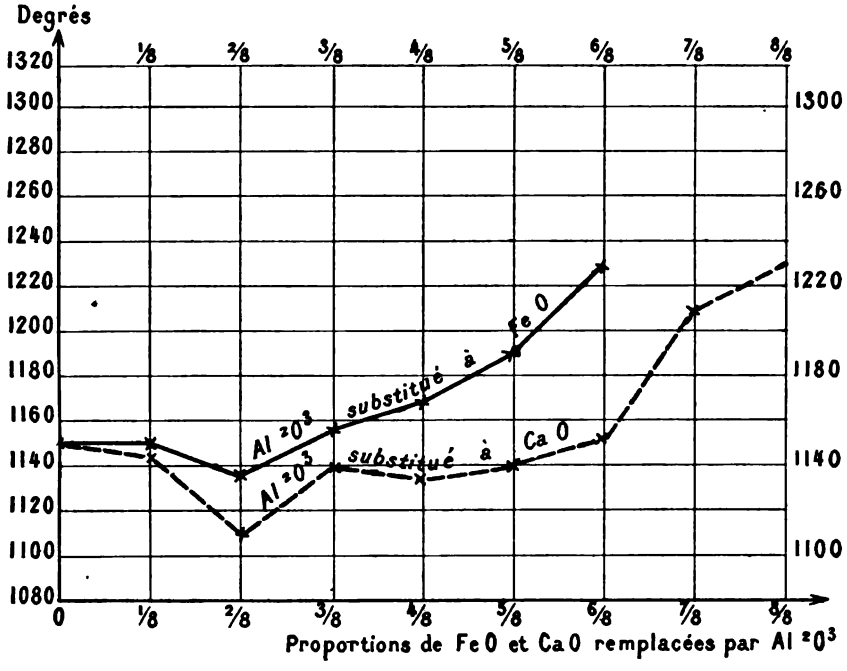

Fig. 146. — Diagrammes montrant l'influence de la substitution de l'alumine à l'oxyde ferreux et à la chaux, sur les températures d'affaissement (Hofman).

dement et dépasse 1 430° quand l'oxyde de fer a été remplacé dans la proportion de $\frac{6}{8}$.

Les scories obtenues sont fluides, surtout celles où la substitution porte sur $\frac{2}{8}$ à $\frac{3}{8}$ d'oxyde ferreux.

Substitution de Al^2O^3 *à* CaO (fig. 146). — Tant que la plus grande partie de la chaux n'a pas été remplacée, la température d'affaissement est abaissée légèrement. Quand la chaux remplacée atteint $\frac{6}{8}$, la température se relève brusquement.

On peut ainsi, sans inconvénient, substituer à la chaux, dans les lits de fusion, une notable proportion d'alumine. Si les teneurs en silice, alumine et chaux sont convenablement calculées, on peut les faire varier dans certaines limites, tout en conservant pour la scorie la même température d'affaissement.

Cette propriété est avantageusement utilisée au Colorado, dans le district de Cripple Creek, à la fusion plombeuse des minerais d'or très chargés d'alumine.

Les scories obtenues sont visqueuses et cela d'autant plus que la teneur en alumine est plus élevée. Elles présentent une cassure un peu vitreuse de couleur noire ou gris noir.

Substitution simultanée de plusieurs éléments. — Quand on substitue à la chaux par exemple la magnésie et la baryte, la baryte et l'oxyde de zinc, l'oxyde de zinc et la magnésie, ou encore simultanément la magnésie, la baryte et l'oxyde de zinc, on obtient des scories dont les courbes des températures d'affaissement sont en général intermédiaires entre les courbes d'affaissement résultant de la substitution d'un seul oxyde. L'addition d'un nouvel élément à une scorie n'a donc pas toujours pour effet d'augmenter la fusibilité; l'expérience montre que l'inverse a lieu dans un grand nombre de cas.

Les fondeurs considèrent les scories tenant à la fois de la magnésie et de l'oxyde de zinc comme très réfractaires. En fait, la présence simultanée de ces deux oxydes donne des scories dont les températures d'affaissement sont inférieures à celles ne tenant que de la magnésie, et qui peuvent être facilement amenées entre 1 100° et 1 200°. Ces scories sont noires, opaques, quelques-unes vitreuses, la plupart à texture grenue. Leur fluidité est très variable; les plus fluides se rencontrent pour les teneurs en chaux égales à la moitié de la teneur initiale.

Il semble d'après cela que les scories ferro-calciques tenant à la fois de la magnésie et de l'oxyde de zinc sont, dans certaines conditions, moins à redouter qu'on ne l'avait pensé jusqu'à présent.

La baryte est un fondant très énergique pour toutes les scories. Elle augmente beaucoup leur pouvoir dissolvant, en particulier pour

la magnésie et l'oxyde de zinc. Les scories ferro-calciques où l'on remplace plus des $\frac{5}{8}$ de la chaux par des poids égaux de baryte et d'oxyde de zinc, s'affaissent entre 1 010° et 1 030°. La température d'affaissement de la scorie ne tenant plus de chaux est de 1 220°

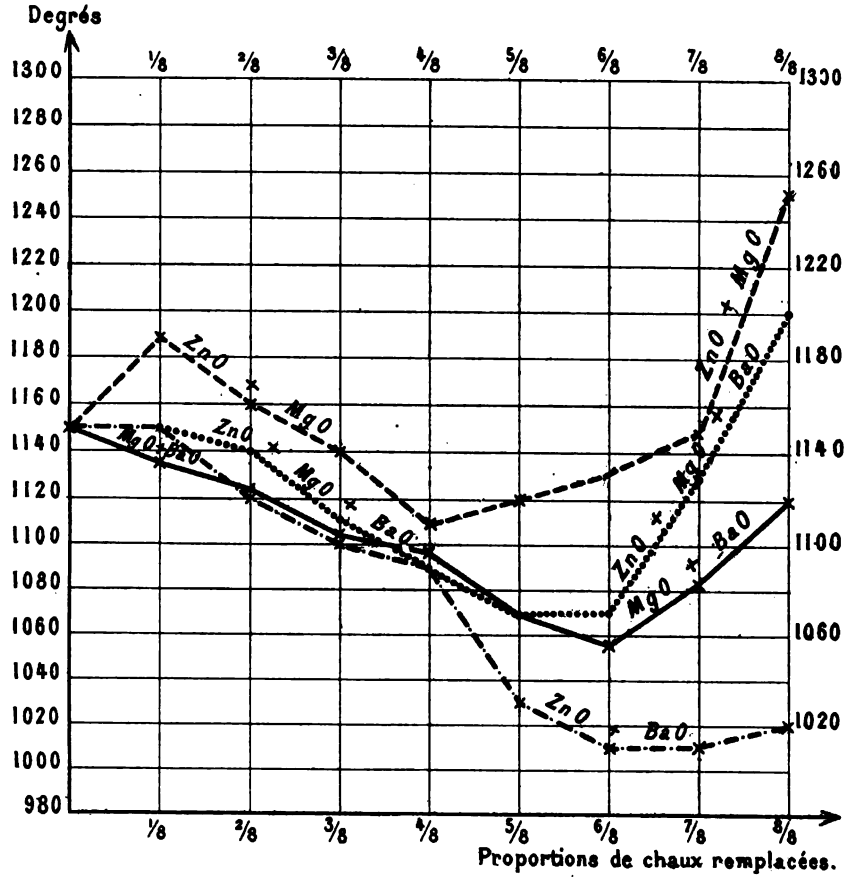

Fig. 147. — Diagrammes montrant l'influence de la substitution de l'oxyde de zinc et de la baryte, de la magnésie et de la baryte, de la magnésie et de l'oxyde de zinc, enfin de la magnésie, de l'oxyde de zinc et de la baryte sur les températures d'affaissement (Hofman).

(scorie protosilicatée ferro-baryto-zincique). Les diagrammes de la figure 147 résument quelques observations sur les températures d'affaissement obtenues par diverses substitutions simultanées; les éléments substitués simultanément interviennent toujours à poids égaux.

III. — Action chimique des laitiers et des scories sur les propriétés des métaux.

PRINCIPES GÉNÉRAUX

La plupart des métaux ou alliages obtenus par la fusion directe des minerais ne sont susceptibles que d'applications assez restreintes. Ce sont des alliages complexes, tels que la fonte, par exemple, qui contient toujours du carbone, du silicium, souvent du manganèse, du soufre, du phosphore.

Si l'on veut obtenir du fer pur, on enlève à cette fonte tous les éléments qu'elle retient ; s'il s'agit de produire des aciers, on laisse au contraire avec le fer certaines quantités de carbone, de silicium ou de manganèse. Dans tous les cas, on s'efforce de faire disparaître le soufre et le phosphore, qui enlèvent aux fers et aux aciers la plupart des qualités pour lesquelles on les recherche.

De même les mattes de cuivre et les cuivres bruts ne peuvent être utilisés qu'après une purification préalable, qui a pour effet d'enlever le soufre, le fer, l'arsenic, etc., retenus par le métal en solution ou en combinaison.

Quelquefois cette purification se fait en deux ou en plusieurs opérations successives. C'est le cas, par exemple, où les conditions d'enlèvement des éléments exigent des conditions contraires. Les premières opérations s'appellent *mazéages* ou *finages ;* la dernière, qui donne le métal purifié, porte le nom d'*affinage.*

Dans certains cas, ces opérations n'enlèvent qu'imparfaitement des éléments particulièrement nuisibles, comme le soufre. On s'efforce alors de diriger la fusion primitive en vue de laisser passer dans le métal brut aussi peu de cet élément qu'il est possible. On y arrive par des modifications convenables apportées dans la composition des lits de fusion.

C'est en effet les laitiers et les scories qui constituent les principaux réactifs dont le métallurgiste dispose pour affiner plus ou moins le métal brut, ou au contraire pour y introduire certains éléments destinés à lui communiquer des propriétés spéciales.

Depuis longtemps, les anciens fondeurs s'étaient rendus compte

de cette action, et ils faisaient entrer dans les lits de fusion des métaux toute une série de *flux* ou fondants, destinés à modifier la composition de la scorie dans un sens convenable. Ces flux, toujours en usage dans la métallurgie, forment une longue liste sur laquelle, parmi les plus employés, on relève les chlorures, les carbonates et les azotates alcalins, le borax, le cyanure de potassium, le bitartrate de potassium ou crème de tartre, le fluorure de calcium ou spath fluor, l'oxyde de plomb, la chaux, les oxydes de manganèse, la silice, les argiles, le verre, les sulfures de fer, l'oxyde ferrique, etc. La silice, l'argile, le borax sont des flux acides, les oxydes des métaux sont des flux basiques. La crème de tartre, le cyanure de potassium, les sulfures, sont des flux réducteurs, les azotates, le bioxyde de manganèse, l'oxyde ferrique sont des flux oxydants.

Les réactions dont il s'agit sont tout à fait analogues à celles qu'on produit dans les laboratoires. L'eau dissout une certaine quantité de brome, mais si l'on agite cette solution avec de l'éther, celui-ci s'empare de la presque totalité du brome, et forme une couche rouge à la partie supérieure du liquide.

Il en est de même dans l'opération métallurgique de l'affinage. On a d'un côté le métal fondu contenant l'élément nuisible, de l'autre la scorie convenablement calculée ; la mise en présence avec agitation suffit parfois à faire passer l'élément nuisible du métal dans la scorie, et certains procédés métallurgiques de mazéage ont même reçu de ce fait le nom de *procédés laveurs*.

D'une manière générale, on a en présence deux phases liquides non miscibles ; d'une part, le métal tenant en dissolution l'élément à éliminer, d'autre part, la scorie ou le laitier. Si cet élément est insoluble dans la scorie, il reste entièrement dans le métal ; s'il y est soluble, il s'y diffuse partiellement en abandonnant le métal. Il s'établit alors entre les teneurs du métal et de la scorie en l'élément considéré un certain état d'équilibre qui est fonction de la température.

Soit M le poids du métal, a sa teneur pour cent en l'élément à éliminer ; L le poids du laitier, a' et a'' les teneurs pour cent respectives du métal et du laitier après l'équilibre établi, T la température :

$$Ma' + La'' = Ma.$$

On peut écrire :

$$a'' = a' f(T)$$

d'où

$$a' = a. \frac{M}{M + L f(T)}$$

et si l'on pose :

$$\frac{L}{M} = R$$

on a

$$a' = a \frac{1}{1 + R f(T)} .$$

On voit ainsi que la teneur finale du métal en l'élément à éliminer est d'autant plus faible :

1° *Que le poids du laitier est plus grand par rapport à celui du métal.*

2° *Que la différence des solubilités de cet élément dans le laitier et le métal est plus grande à la température à laquelle on opère.*

En réalité les réactions sont un peu plus compliquées. Généralement l'élément doit être oxydé, et l'équilibre s'établit quand il y a égalité entre la tendance de l'élément à rester dissous dans le métal d'une part, d'autre part la tendance de ce même élément à s'oxyder et à se dissoudre à l'état d'oxyde dans le laitier.

Aux conclusions précédemment indiquées, il y a donc lieu d'ajouter, dans le cas où l'élément s'élimine à l'état d'oxyde : *la teneur finale du métal en l'élément à éliminer est d'autant plus faible que les conditions de l'opération sont plus oxydantes pour cet élément.*

On voit ainsi que les laitiers basiques, dans des circonstances oxydantes, conviennent pour enlever aux métaux les métalloïdes qui donnent des acides fixes tels que la silice, l'acide phosphorique ; pour éliminer les éléments qui donnent des oxydes basiques, tels que le fer et le manganèse, on a au contraire recours aux scories acides.

A. — **Désulfuration par les laitiers et scories.**

PRINCIPES DE LA DÉSULFURATION

Les qualités des fers et des aciers sont profondément modifiées par la présence du soufre. Il suffit de quelques millièmes de cet élément pour que le fer ne puisse ni se forger, ni se laminer, et quel-

ques dix-millièmes rendent encore le métal absolument impropre à un grand nombre de fabrications.

La plupart des minerais de fer, tous les combustibles minéraux contiennent cependant des proportions plus ou moins fortes de soufre, dont la teneur dans les cokes atteint jusqu'à 2 p. 100. Comme on brûle en présence du minerai, dans la fabrication de la fonte au haut fourneau, plus de mille kilogrammes de coke par tonne de fonte produite, on conçoit que cet alliage puisse prendre une quantité de soufre suffisamment élevée pour n'être plus utilisable industriellement.

L'importance de la désulfuration est ainsi extrêmement grande dans la fabrication des fers et des aciers, et l'on s'est appliqué depuis longtemps à résoudre la question, en mettant au contact le métal avec des laitiers et des scories de composition convenablement calculée.

Au point de vue théorique, le métal, en présence d'une quantité déterminée de soufre, en absorbe d'autant moins que son pouvoir dissolvant pour cet élément est plus faible. Si, en même temps, le laitier en contact dissout facilement le soufre, celui-ci, absorbé par le laitier, passe d'autant moins facilement dans le métal.

Finalement un état d'équilibre s'établit, à la température de l'opération, entre le soufre du métal et le soufre de la scorie, et il est important d'étudier les conditions qui correspondent à la plus petite teneur possible dans le métal.

Trois observations principales résultent de la pratique métallurgique :

1° *La présence du carbone, du silicium, du manganèse dans les alliages de fer diminue le pouvoir dissolvant de ces alliages pour le soufre.*

2° *Le manganèse forme avec le soufre un composé très peu soluble dans les alliages de fer, très soluble dans les scories basiques.*

3° *Les alcalis, les terres alcalines, et d'une manière générale les laitiers basiques, surtout en présence du carbone, présentent pour le soufre un très grand pouvoir dissolvant qui semble croître aux températures élevées.*

La réaction peut s'exprimer par la formule :

$$\overset{L}{\overline{FeS}} + \overset{L}{\overline{CaO}} + \overset{S}{\overline{C}} = \overset{L}{\overline{Fe}} + \overset{L}{\overline{CaS}} + \overset{G}{\overline{CO}}.$$

On peut déduire de la première observation que, pour être réellement efficaces, les opérations faites en vue de désulfurer le fer doivent porter plutôt sur les fontes que sur les fers et les aciers.

Action du manganèse. — L'action du manganèse est notablement plus efficace que celle du carbone et du silicium. Tandis que ces derniers éléments ont simplement pour effet de diminuer le pouvoir dissolvant du fer pour le soufre, le manganèse jouit en plus de la propriété de s'en emparer, en formant un composé qui s'isole du fer et se dissout facilement dans les scories ferreuses et calciques.

Il résulte de là que les fontes fondues, tenant à la fois du soufre et du manganèse, se séparent par le repos en deux phases distinctes. La fonte partiellement désulfurée constitue une première phase, que surmonte une seconde phase formée surtout de manganèse et de soufre. Il suffit d'une simple décantation pour isoler le métal appauvri.

L'action désulfurante du manganèse sur le fer a été signalée pour la première fois par Berthier. Plus tard, vers 1862, les observations de Caron ont complété cette remarque. Une addition de 6 p. 100 de manganèse à un métal tenant 1,15 p. 100 de soufre, ramenait, après fusion, la teneur en cet élément à 0,15 p. 100 seulement. La présence du manganèse suffisait pour enlever au fer 90 p. 100 du soufre qu'il contenait.

On a mis fort heureusement à profit cette propriété du manganèse dans un grand nombre d'opérations métallurgiques. Les fontes produites au haut fourneau, tenant quelques unités de manganèse, sont à peu près exemptes de soufre ; de là l'importance des minerais manganésés dans la fabrication des fontes pures.

Même application du manganèse a été faite dans le mazéage désulfurant des fontes dans l'appareil désigné sous le nom de *mélangeur*. Enfin le manganèse intervient encore fort efficacement dans la fabrication des fers et des aciers fondus obtenus par affinage de la fonte. La désulfuration est cependant dans ce dernier cas assez incomplète, et on ne réussit guère à enlever que la moitié environ du soufre contenu dans le métal primitif.

Action des laitiers basiques. — L'action de la chaux et des laitiers

basiques est un peu différente ; elle est d'ailleurs moins énergique que celle du manganèse. La solubilité du soufre dans les laitiers est d'autant plus grande que leur indice est plus faible. Elle varie aussi avec la nature des bases, et la chaux est un désulfurant plus énergique que la magnésie. Dans le laitier solidifié, le soufre est généralement combiné à l'état de CaS.

L'enlèvement du soufre par les laitiers n'a effectivement lieu que quand l'indice est inférieur à l'unité. Les laitiers d'indice 2 n'ont qu'un faible pouvoir dissolvant pour cet élément qui reste, dans ce cas, presque entièrement dans le métal.

Quelques expériences mettent en évidence les variations de la solubilité du soufre dans les laitiers. Akerman a trouvé qu'en fondant un minerai de fer, d'abord avec 15 p. 100 de quartz, puis successivement avec 5 p. 100 et 20 p. 100 de carbonate de calcium, les teneurs en soufre des fontes obtenues étaient respectivement 0,09 — 0,04 — 0,01 p. 100.

Dans les expériences de Ledebur, un fer contenant 2,23 p. 100 de soufre, fondu avec le double de son poids d'un laitier calcique, ne contenait plus que 0,079 p. 100 de soufre avec un laitier protosilicaté, tandis que la teneur en soufre ne s'abaissait pas au-dessous de 0,357 avec un laitier bisilicaté. La différence de solubilité du soufre dans les laitiers suivant l'indice est ainsi nettement accusée ; le laitier protosilicaté contenait 1,445 p. 100 de soufre, le laitier bisilicaté n'en contenait que 0,681 p. 100.

Les mêmes essais, répétés avec des laitiers magnésiens, ont montré que ceux-ci dissolvent moins facilement le soufre que les laitiers calciques. Le laitier magnésien protosilicaté tenait 1,069 p. 100 de soufre avec un fer à 0,260 p. 100 ; le laitier bisilicaté n'avait dissous que 0,290 p. 100 de soufre laissant dans le métal 0,391 p. 100.

Au point de vue du départ du soufre des alliages de fer, *les deux principaux agents de désulfuration sont ainsi le manganèse et la chaux*. On les fait intervenir seuls ou simultanément et leur action peut s'exercer soit pendant la fabrication même de la fonte, soit dans un mazéage désulfurant spécial, soit dans l'affinage des fers et des aciers.

DÉSULFURATION AU HAUT FOURNEAU

Quelle que soit la teneur en soufre des minerais et des cokes, la fabrication de la fonte au haut fourneau peut être dirigée de manière à donner des alliages tenant moins de 0,05 et même moins de 0,03 p. 100 de soufre. Il suffit de réaliser dans la composition du lit de fusion cette triple condition :

1° *Quelques unités de manganèse dans la charge;*

2° *Des laitiers d'indice inférieur à l'unité plutôt calciques que magnésiens;*

3° *Une grande abondance de laitier.*

La fusion de ces laitiers peu fusibles exige une température élevée, et il en résulte que la désulfuration au haut fourneau correspond toujours à une augmentation de la consommation du coke.

Inversement toutes les fontes produites dans les conditions précédentes sont pauvres en soufre, ce qui est le cas pour les fontes grises de moulage, et pour les fontes manganésées obtenues dans les hauts fourneaux marchant au coke. Les fontes blanches au contraire, obtenues en présence d'un laitier moins basique, retiennent toujours plus ou moins de soufre, et, il en est généralement ainsi, chaque fois que la teneur en silice du laitier dépasse 35 p. 100.

DÉSULFURATION DES FONTES PAR MAZÉAGE SPÉCIAL

Mazéage au mélangeur. — Les fontes destinées à l'affinage pour fer ou acier, intermédiaires entre les fontes grises et les fontes blanches subissent quelquefois un mazéage spécial désulfurant. Ce mazéage se produit naturellement dans les *mélangeurs* que possèdent les grandes usines de fabrication de l'acier. On sait que ces mélangeurs sont des réservoirs d'une contenance de 100-200 tonnes et plus, où l'on rassemble à l'état liquide les fontes de plusieurs hauts fourneaux pour obtenir un type de composition uniforme. Dans les fontes manganésées, il se forme à la surface une scorie riche en sulfure de manganèse où s'isole une grande partie du soufre. La pratique montre qu'une teneur minima de 1,5 p. 100 en manganèse est nécessaire pour que la fonte abandonne environ la moitié du soufre qu'elle contient.

La composition de la scorie manganésée est très variable; voici un exemple de scorie retirée d'un mélangeur à Villerupt (p. 100) :

Silice	35,6		
Acide phosphorique . .	0,27		
Oxyde ferreux.	15,24	Fer métal	11,77
Oxyde manganeux. . .	17,44	Manganèse métal	28,70
Sulfure de manganèse .	24,04		
Sulfure de calcium. . .	10,78	Soufre.	12,16

D'une manière générale, avec des fontes tenant 1,5 à 2 p. 100 de manganèse, la teneur en soufre des scories de mélangeurs varie de 2 à 17 p. 100.

Mazéage au four Martin basique. — Plus complète est la désulfuration quand elle est pratiquée à une température supérieure à celle du mélangeur dans un four Martin-Siemens à sole basique. On peut mettre là en présence du métal, par des additions de castine, un laitier plus basique que celui du mélangeur, et dont le pouvoir dissolvant pour le soufre est beaucoup plus grand.

Plusieurs usines du centre de le France pratiquent dans ces conditions, avec des additions manganésées, un mazéage qui constitue une opération spéciale. D'autres fois, et on reviendra bientôt sur ce sujet, le mazéage désulfurant constitue la première partie de l'opération de l'affinage.

Mazéage au cubilot Rollet. — On a pu tourner la difficulté que présente la fusion de laitiers très basiques, et désulfurer à température plus basse que celle du four Siemens, en mettant le métal en contact avec un laitier riche en fluorure de calcium, très basique, et pouvant par suite dissoudre une forte proportion de soufre. C'est ce qui a été réalisé au cubilot à revêtement basique par Rollet.

Le fluorure de calcium n'agit pas lui-même comme désulfurant; il intervient seulement à titre de fondant, facilement fusible, constituant pour la chaux un dissolvant très énergique. L'opération de la désulfuration consiste alors à fondre la fonte au cubilot à revêtement basique avec une addition de 5 à 6 p. 100 de fluorure de calcium. On charge en plus autant de castine que le lit de fusion peut en porter, de manière à obtenir un laitier aussi basique que possible.

La consommation du coke qui dépasse 15 p. 100 de la fonte char-

gée, l'addition du fluorure de calcium, la difficulté de la conduite de l'appareil, font de la désulfuration au cubilot Rollet une opération coûteuse ; c'est par contre le procédé qui, à l'époque actuelle, permet d'obtenir les fontes les mieux désulfurées. On l'applique dans la Loire à des fontes tenant seulement 0,15 p. 100 de soufre qui sont ramenées à une teneur inférieure à 0,01 p. 100, quelle que soit la teneur initiale.

DÉSULFURATION DANS L'AFFINAGE POUR FER ET ACIER

Les divers procédés de désulfuration par affinage des fontes pour métal soudé ou pour métal fondu, donnent des résultats moins parfaits. Les scories ferreuses de l'opération du puddlage n'ont aucune tendance à s'emparer du soufre du métal, et les fers puddlés ordinaires tiennent seulement un peu moins de soufre que la fonte initiale. Les additions manganésées, nécessaires dans la fabrication de l'acier puddlé, jouent un rôle plus actif dans la désulfuration. On constate quelquefois une élimination du soufre qui peut atteindre la moitié de la quantité tenue par le métal initial.

Les procédés de fabrication des fers et des aciers fondus par affinage de la fonte peuvent être, dans certains cas, beaucoup plus efficaces pour la désulfuration. Il faut naturellement en excepter les procédés appliqués sur garnissages acides où l'enlèvement du soufre par les scories acides est tout à fait nul ; un métal pur peut même, dans ce cas, se charger de quelques dix-millièmes de soufre au contact de gaz sulfureux.

Dans la fusion sur sole basique au four Martin-Siemens, on pratique souvent, pour les aciers destinés à des fabrications spéciales, une série d'opérations destinées à désulfurer pendant l'affinage même. Des additions successives de spiegel, faites à des intervalles déterminés au cours de l'affinage, font passer le soufre du métal dans une matte manganésée qui monte à la surface du bain, où une partie du soufre brûle en anhydride sulfureux. Le laitier très basique résultant des additions de castine, absorbe d'ailleurs le reste à l'état de sulfure de manganèse et de sulfure de calcium. L'opération de l'affinage est ainsi notablement prolongée, mais la désulfuration du métal obtenu est fort satisfaisante.

A citer encore la désulfuration par le prodédé Saniter dans lequel on dissout le soufre du métal par un laitier très basique tenant une notable quantité de chlorure de calcium. Le rôle de chlorure de calcium est analogue à celui du fluorure de calcium dans le cubilot Rollet. Une addition de 25 kilogrammes de chlorure de calcium par tonne de fonte, faite en même temps qu'une addition de 10 p. 100 de castine au commencement d'une opération Martin basique ou d'une opération Thomas, facilite notablement la désulfuration. On cite des opérations au convertisseur basique où la teneur en soufre serait passée de 0,2 p. 100 à 0,03, et au four Martin basique, des fontes tenant respectivement 0,76-0,22 et 0,05 p. 100 de soufre donneraient des aciers dont les teneurs en soufre seraient abaissées à 0,081-0,053-0,016.

B. — **Déphosphoration par les laitiers et scories.**

PRINCIPES DE LA DÉPHOSPHORATION

La présence du phosphore dans les fontes, les fers et les aciers exerce une profonde influence sur un grand nombre des propriétés du métal. Elle rend les fers et les aciers cassants à froid, sous l'action d'un choc ou même sous l'action de simples vibrations.

Dans les pièces ordinaires de fonte moulée, on trouve souvent jusqu'à 1 p. 100 de phosphore, et cela sans grand dommage pour leur résistance à l'écrasement. Au contraire, les fers et les aciers qui en tiennent quelques millièmes sont à peu près inutilisables industriellement, et leurs propriétés mécaniques sont altérées d'autant plus profondément que le métal contient plus de carbone. On peut encore tirer parti d'un fer doux à 0,20 p. 100 de phosphore, un acier dur est déjà fortement influencé par une teneur de 0,01 p. 100.

Les matières premières qui entrent dans la composition du lit de fusion des hauts fourneaux à fonte, minerais, castine, coke, contiennent toujours une plus ou moins grande quantité de phosphore. Cet élément est généralement à l'état de phosphate de chaux (apatite et phosphorite), quelquefois à l'état de phosphate ferreux (vivianite).

Dans les conditions réductives indispensables pour la marche des hauts fourneaux, et, sous l'action de la température élevée à laquelle

ils sont soumis, tous les phosphates sont réduits, et le phosphore qui en résulte est à peu près intégralement absorbé par la fonte. Les laitiers de hauts fourneaux ne contiennent généralement que des traces de phosphore, quelles que soient leur composition chimique et leur basicité.

Contrairement à ce qui a lieu pour le soufre, le phosphore est insoluble dans les laitiers et les scories ; aussi ne peut-on le faire passer du métal dans un laitier qu'après une oxydation préalable, le transformant en anhydride phosphorique soluble dans les laitiers basiques.

Quand on met en présence, à l'état liquide, d'une part un métal phosphoreux, de l'autre un laitier contenant de l'anhydride phosphorique, il s'établit entre le phosphore et l'anhydride phosphorique un certain état d'équilibre qui est fonction des circonstances dans lesquelles s'effectue l'opération.

Suivant les conditions, le phosphore du laitier se réduit et passe dans le métal, ou inversement le phosphore du métal s'oxyde et passe dans le laitier.

Des expériences de laboratoire, jointes aux observations de la pratique métallurgique, ont permis de fixer les conditions dans lesquelles le métal pouvait être déphosphoré. On a reconnu et mis à profit les propriétés suivantes du phosphore et de l'anhydride phosphorique :

1° *Le phosphore est facilement soluble dans les alliages de fer fondus ; il est au contraire à peu près insoluble dans les laitiers et les scories ;*

2° *Il est d'autant moins oxydable que la température est plus élevée ; au-dessus de* 1300° à 1400° *il paraît moins oxydable que le carbone, le manganèse et le silicium ;*

3° *L'anhydride phosphorique, très facilement soluble dans les laitiers basiques, est peu ou pas du tout soluble dans les laitiers acides ;*

4° *Il est aisément réduit à haute température par les réducteurs, notamment par le carbone, le manganèse et le silicium.*

Le phosphore ne peut ainsi abandonner le métal qu'après oxydation préalable, ce qui suppose que la déphosphoration s'effectue en présence de corps oxydants, gazeux ou liquides, tels que l'oxygène, l'anhydride carbonique, l'oxyde ferrique.

L'opération est plus rapide et peut être plus complète aux tempé-

ratures peu supérieures à celle de la fusion du fer phosphoreux. Au-dessous de 1300°, une assez forte proportion de phosphore s'oxyde avant le carbone ; aux températures plus élevées, le carbone est presque entièrement brûlé quand le phosphore commence à s'oxyder.

Quant aux laitiers et scories de déphosphoration, ils absorbent d'autant plus d'anhydride phosphorique qu'ils sont plus basiques, et la faculté d'absorption est limitée à une certaine teneur en silice et anhydrique phosphorique qu'il convient de ne pas dépasser sous peine de réintroduire du phosphore dans le métal.

Action des scories et des laitiers basiques. — C'est à Grüner que revient l'honneur d'avoir mis en évidence l'influence de la basicité des scories sur la déphosphoration. Déjà, en 1857, et plus tard en 1869, il montrait qu'en présence du fer carburé, les laitiers et scories fondus, à plus de 40 p. 100 de silice, ne pouvaient tenir en solution de l'anhydride phosphorique ; l'action réductrice du fer et du carbone reproduisait constamment le phosphore qui repassait en solution dans le fer. En 1879, il annonce que la teneur de 40 p. 100 est encore trop élevée : « La proportion de silice », dit-il, « ne doit « pas dépasser 30 p. 100, car au delà de cette teneur, le phosphate « de fer est décomposé de nouveau par le carbone. » La pratique métallurgique montre en effet que l'expulsion du phosphore du métal est d'autant plus complète que la scorie en présence est plus basique ; une scorie à plus de 30 p. 100 de silice ne permet pas en général de ramener la teneur en phosphore du métal au-dessous de 0,60 p. 100.

La teneur de la scorie en anhydride phosphorique importe peut-être moins que la teneur en silice ; à basicité égale, un laitier phosphaté peut dissoudre une quantité d'anhydride phosphorique plus grande qu'un laitier silicaté. Comme point de repère, il semble qu'on puisse admettre que 1 p. 100 de silice a la même action que 1,4 p. 100 d'anhydride phosphorique, ce qui peut aussi s'exprimer en disant que, au point de vue de la déphosphoration 1 *d'oxygène de la silice équivaut à* 1,7 *d'oxygène de l'anhydride phosphorique.*

On a également comparé le pouvoir dissolvant des laitiers calciques et des scories ferreuses pour l'anhydride phosphorique.

D'après des expériences faites par Hilgenstock, les laitiers phos-

phatés calciques, d'indice 1,25, cèdent encore un peu de phosphore au fer métallique. D'autres expériences de Finkener montrent, que, pour les scories phosphatées ferreuses, la même limite n'a lieu que pour la scorie d'indice 1,67. Il semble ainsi, qu'à *indice égal, les scories phosphatées ferreuses ont un pouvoir déphosphorant plus grand que les laitiers phosphatés calciques.*

D'un autre côté le laitier phosphaté calcique d'indice 1,25 tient 59,8 p. 100 de chaux ; la scorie phosphatée ferreuse a une teneur en fer de 58,5 p. 100.

Il semble résulter de là que *les laitiers et scories où la somme des teneurs en chaux et en oxyde ferreux est constante, présentent sensiblement le même pouvoir déphosphorant.* Les laitiers et scories limites correspondent très approximativement à la composition qu'expriment les formules suivantes :

$$P^2O^5, 4\,CaO \text{ et } P^2O^5, 3\,FeO.$$

La différence d'action des laitiers acides et basiques sur la déphosphoration — toutes choses égales d'ailleurs, — est très nettement mise en évidence dans l'affinage des fontes pour acier par le procédé au convertisseur. Un revêtement acide rend le laitier nécessairement siliceux, et empêche tout départ du phosphore. Dans une expérience de Lowthian Bell, une charge de fonte phosphoreuse sursoufflée dans ces conditions jusqu'à transformation de 25 p. 100 du fer en oxyde, contenait tout le phosphore de la charge primitive. La teneur de cet élément s'était accrue de 1,33 p. 100 à 1,66, par suite de la concentration de tout le phosphore dans le métal restant. L'indice de la scorie était de 2.

Au convertisseur à revêtement basique, le phosphore des fontes phosphoreuses passe au contraire entièrement dans le laitier.

Les conditions les plus favorables à la déphosphoration peuvent alors être énoncées comme suit :

L'alliage à déphosphorer, fondu dans des circonstances fortement oxydantes, est mélangé avec un laitier aussi basique que possible. Une température relativement basse — toutes choses égales d'ailleurs, — favorise et accélère le passage du phosphore dans le laitier.

Ici, comme dans la désulfuration, l'addition de spath fluor au laitier calcique constitue une condition favorable. Elle abaisse sa tem-

pérature de fusion, et le passage de l'anhydride phosphorique dans le laitier basique peut se faire à plus basse température.

De même l'opération peut être conduite à plus basse température avec les scories ferreuses qu'avec les laitiers calciques, par suite de la température de fusion notablement plus basse des scories ferreuses. Avec ces dernières, la limite de température au-dessous de laquelle on ne peut descendre pour déphosphorer est de 1225° environ. Il est d'ailleurs possible d'opérer à une température légèrement inférieure, à 1200°, à condition que la scorie contienne approximativement deux parties en poids d'oxyde ferreux contre une partie de chaux. Ces considérations résultent de l'examen des courbes précédemment données pour les températures d'affaissement des scories silicatées ferro-calciques.

DÉPHOSPHORATION DES FONTES PAR MAZÉAGE SPÉCIAL

Procédés Bell et Krupp. — Comme au-dessous de 1300°, le phosphore contenu dans le fer brûle avant le carbone, on peut, dans certains cas, faire précéder l'affinage des fontes d'un mazéage déphosphorant. C'est ce qui a été réalisé pour la première fois en 1872 par Lowthian Bell dans une opération intéressante, désignée sous le nom de *procédé laveur*.

L'agitation de la fonte fondue avec des minerais de fer riches, des battitures, des scories basiques ferreuses, dans un appareil revêtu d'oxyde ferrique, avait pour effet d'abaisser notablement la teneur en phosphore du métal. Appliqué à des fontes blanches du Cleveland à 1,5 p. 100 de phosphore, ce mazéage réduisait la teneur à environ 0,20 p. 100. Pour obtenir une quantité de scorie suffisante, on ajoutait 50 kilogrammes de minerai par 100 kilogrammes de fonte. C'était là en quelque sorte un *lavage* avec une scorie très basique, chargée d'oxyde ferrique et par suite oxydante.

Deux ans plus tard, en 1877, Krupp appliquait le même procédé sur la sole d'un four Pernot avec une addition de manganèse sous forme de spiegel. Les fontes brutes, à 0,74 p. 100 de phosphore, donnaient des fontes lavées n'en tenant plus que 0,1 p. 100. Il ne semble pas que cette modification du procédé Bell présente quelque avantage au point de vue de la déphosphoration ; mais la présence du

manganèse faisait passer dans la scorie une certaine proportion du soufre du métal. C'est ainsi que des fontes à 0,09 p. 100 de soufre étaient ramenées à la teneur de 0,03 p. 100.

Cette action déphosphorante des scories basiques, chargées d'oxyde ferrique, explique d'ailleurs l'excellente qualité des fers obtenus dans les forges catalanes avec des minerais parfois notablement phosphoreux. Contrairement à ce qui se passe dans le haut fourneau, la scorie, riche en oxyde de fer, qui résulte de la réduction incomplète du minerai, dissout facilement les phosphates, dont la réduction est empêchée par la grande proportion d'oxyde ferrique présent.

Procédé Rollet. — L'influence du fluorure de calcium sur les laitiers basiques a été mise à profit par Rollet, vers 1880, pour la réalisation d'un mazéage déphosphorant pratiqué au cubilot basique. Le point de fusion du laitier calcique très basique obtenu, est suffisamment bas pour que le phosphore de la fonte soit, pendant la fusion, oxydé avant le carbone. On réalise d'ailleurs cette oxydation par une addition convenable d'oxyde ferrique ou de minerai de fer. Dans un cubilot ordinaire, le métal fondu déphosphoré pendant la fusion, mais non décarburé, aurait à traverser la couche de scorie qui surmonte le métal dans le creuset, et il en résulterait au passage une réduction des phosphates du laitier par le carbone du métal. Cette difficulté a été surmontée par l'adaptation au creuset du cubilot d'un trou de coulée des laitiers, dont le niveau est supérieur de quelques millimètres seulement au trou de coulée de la fonte mazée. Un siphon en magnésie est adapté au trou de coulée de la fonte qui s'écoule par là d'une manière continue. De même, le laitier s'écoulant également d'une manière continue par le trou de coulée supérieur, forme seulement une très mince couche à la surface du métal. Celui-ci se trouve ainsi soustrait au contact de la scorie, dès que les conditions ne sont plus suffisamment oxydantes pour empêcher la réduction de l'anhydride phosphorique.

Le lit de fusion comprend ordinairement :

Fonte blanche	100	kilogrammes.
Minerai pur, à 65 p. 100	12 à 15	—
Castine	12 à 15	—
Fluorure de calcium	6 à 8	—
Vieux laitier.	2	—

On cherche à obtenir une marche aussi froide que possible, ce qui, en présence de l'oxyde ferrique ajouté, constitue une des principales difficultés de l'opération.

L'oxyde de fer réagit en effet sur le carbone et le silicium de la fonte, et la décarburation partielle qui en résulte tend à transformer la fonte en fer infusible au cubilot. Une addition trop forte de minerai peut amener ainsi un enferraillement de l'appareil qui ne tarde pas à empêcher toute descente des matières et à entraîner l'arrêt de l'opération.

La teneur en silice et anhydride phosphorique du laitier obtenu est inférieure à 12 p. 100 ; par contre la teneur en chaux atteint 65 et même 72 p. 100, si l'on compte à l'état de CaO le calcium à l'état de CaF^2. Une telle basicité ne peut être atteinte que si l'on opère sur des fontes blanches, pauvres en silicium.

La proportion du phosphore éliminé est généralement supérieure à 80 p. 100. Par suite du prix élevé de l'opération, on n'applique ce procédé qu'à des fontes déjà pures, destinées à des fabrications spéciales. On ramène ainsi à 0,01 p. 100 des fontes dont la teneur en phosphore était primitivement de 0,15.

DÉPHOSPHORATION DANS L'AFFINAGE DES FERS ET ACIERS

Puddlage. — La fabrication du fer et de l'acier soudés par affinage de la fonte, effectuée au bas foyer par le procédé comtois ou au four à réverbère par puddlage, s'effectue toujours en présence d'une assez grande quantité de scorie ferreuse avec oxyde ferrique. Comme dans le procédé laveur, une grande partie du phosphore est oxydée et absorbée par la scorie ; le métal produit en retient toujours cependant une certaine proportion, d'autant plus grande que la fonte initiale en contient davantage. Généralement la teneur du métal affiné est comprise entre $\frac{1}{2}$ et $\frac{1}{10}$ de celle de la fonte initiale.

Dans le traitement des fontes phosphoreuses et siliceuses, les scories basiques se chargent ainsi rapidement de silice et d'anhydride phosphorique ; on les renouvelle à chaque opération pour obtenir une déphosphoration effective. Les additions de minerais de fer, de battitures, de crasses de four à souder se font alors pour chaque charge ; elles représentent 25 à 50 p. 100 du poids de la fonte chargée. On les calcule de telle sorte qu'à la fin de l'opération, la somme de la silice et de l'anhydride phosphorique soit inférieure à 30 p. 100.

Affinage au four Martin. — Le procédé Rollet se serait certainement très répandu si, à la même époque, la découverte de Thomas et Gilchrist n'était venue causer une véritable révolution dans l'industrie métallurgique. Avec le nouveau procédé il n'était pas besoin, pour déphosphorer, de faire subir un mazéage toujours coûteux ; dans l'affinage des fontes au convertisseur ou au four Martin-Siemens, il suffisait de remplacer les revêtements acides au contact du métal par des revêtements basiques tels que magnésie, chaux ou dolomie calcinée. Les laitiers et scories fortement basiques obtenus sur ces nouveaux revêtements s'emparaient de l'acide phosphorique produit par l'affinage, et la déphosphoration était à peu près complète.

Ce sont là des procédés de déphosphoration maintenant universellement en usage. Presque tous les fours Martin-Siemens sont munis de soles basiques, et les additions de castine faites pendant l'opération donnent des laitiers basiques abondants, qui entraînent tout le phosphore primitivement contenu dans le métal. On coule les laitiers, ou plutôt on décrasse une ou plusieurs fois pendant l'opération, de telle sorte que le métal, à la fin de l'affinage, se trouve surmonté d'un laitier très basique et peu phosphaté. C'est en quelque sorte un véritable lavage méthodique qu'on fait subir au métal pour lui enlever son phosphore.

Si l'on fait dans le cours de l'opération des additions de manganèse en vue de désulfurer, on a soin de décrasser avant chaque addition pour éviter la réduction de l'anhydride phosphorique du laitier par ce métal. On fait de même avant toute addition raffinante ou recarburante, qu'il s'agisse de spiegel, de ferro-manganèse, de ferro-silicium ou d'aluminium. Quel que soit le soin pris dans le décrassage, l'expérience montre que ces additions indispensables ont souvent pour effet de réintroduire un peu de phosphore dans le métal.

Les laitiers obtenus au four à sole basique ont généralement une composition chimique qui varie entre les limites suivantes :

Silice	16 à 35 p. 100
Anhydride phosphorique	1 à 10 —
Alumine	1 à 9 —
Oxyde manganeux	3 à 15 —
Oxyde ferreux	20 à 10 —
Chaux et magnésie	60 à 35 —

Voici un exemple de laitier Martin basique obtenu aux aciéries de Saint-Chamond[1] :

Silice	16,25 p. 100
Anhydride phosphorique	9,40 —
Alumine	1,30 —
Oxyde manganeux	15,06 —
Oxyde ferreux	8,45 —
Oxyde ferrique	8,87 —
Chaux	34,88 —
Magnésie	4,72 —

Affinage au convertisseur. — Les fontes traitées au four Martin basique sont en général assez peu phosphoreuses. Leur teneur en phosphore, souvent de quelques millièmes seulement, ne dépasse que fort rarement 1 p. 100. Il en est tout autrement dans les fontes traitées au convertisseur basique par le procédé Thomas, où une teneur minima de 2 p. 100 de phosphore est nécessaire pour l'application du procédé.

Sous l'action de l'air qui traverse le bain métallique, le silicium, le manganèse, le carbone s'oxydent en premier lieu; la silice produite, malgré le grand excès de chaux ajouté au commencement de l'opération, donne d'abord un laitier calcique manganésé assez acide, qui ne tarde pas à devenir très basique en raison de la dissolution de la chaux. En présence de ce laitier basique, le phosphore commence lui-même à s'oxyder, mais ce n'est qu'après le départ préalable du silicium et du carbone, que la combustion du phosphore s'active en même temps que celle du fer. Cette période, désignée sous le nom de *période de sursoufflage*, est prolongée suffisamment pour que la teneur en phosphore du métal obtenu ne soit plus que de quelques dix-millièmes. Avec des fontes tenant 2 à 3 p. 100 de phosphore on obtient facilement des fers à moins de 0,1 p. 100 et quelquefois à 0,05 seulement.

A la fin de l'opération, la teneur du laitier en silice et anhydride phosphorique est inférieure à 30 p. 100; on a vu précédemment que c'était là une condition indispensable pour empêcher le retour du phosphore dans le métal. Aussi, pour la réaliser, procède-t-on souvent au cours de l'opération à un premier décrassage, suivi d'une addi-

[1] *Bull. Soc. Ind. Min.*, 3e série, t. III, p. 1477.

tion de chaux, qui a pour effet de donner une scorie très basique pour la fin de la déphosphoration.

Les laitiers obtenus sont un peu ferreux, manganésés, surtout riches en chaux. La teneur en silice y varie de 3 à 10 p. 100, celle en anhydride phosphorique de 16 à 18 p. 100.

Voici deux exemples de laitiers obtenus dans la déphosphoration au convertisseur basique :

ÉLÉMENTS DU LAITIER	ACIÉRIES de Longwy.	ACIÉRIES de Villerupt.
Silice	7,0	8,14
Anhydride phosphorique	16,1	16,31
Alumine	7,5	0,40
Oxyde ferreux	11,3	15,47
Oxyde manganeux	6,4	5,09
Chaux	47,6	50,40
Magnésie	3,7	2,78

La teneur en anhydrique phosphorique est suffisamment élevée pour que ces laitiers puissent être avantageusement utilisés en agriculture comme engrais phosphaté.

C. — **Action oxydante de certaines scories.**

ACTION SUR CERTAINS MÉTALLOÏDES

Parmi les constituants qui entrent dans la composition des laitiers et des scories, les uns se présentent à un état stable dans les conditions habituelles des opérations métallurgiques; d'autres peuvent facilement perdre tout ou partie de leur oxygène et sont des oxydants plus ou moins énergiques.

On conçoit que cette propriété soit fonction de la concentration des constituants et de la température. Dans les scories acides, les oxydes basiques ne cèdent que difficilement leur oxygène, de même, dans les scories basiques, les oxydes acides sont peu ou pas du tout réduits. L'inverse a d'ailleurs lieu pour un grand nombre d'oxydes dont la concentration est voisine de la saturation.

La déphosphoration par les scories basiques est une application

directe de ce principe général. Au contraire, si l'on veut obtenir des fontes contenant du silicium, on diminue, par une forte teneur en alumine, le pouvoir dissolvant du laitier pour la silice qui est alors partiellement réduite par le carbone et par le fer. C'est ainsi qu'on fait passer jusqu'à 10 p. 100 de silicium dans les fontes, en préparant des lits de fusion où la teneur en alumine atteint et dépasse 25 p. 100. La substitution de la magnésie à la chaux diminue aussi le pouvoir dissolvant du laitier pour la silice et favorise la réduction du silicium.

Voici, à titre d'exemple, quelques analyses de laitiers, dont le dosage a été fait à Muirhead[1] en vue de la fabrication de fontes siliceuses :

Laitiers de fontes siliceuses.

CONSTITUANTS	*a*	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*
Silice	24,9	28,7	27,0	26,5	27,5	27,6
Alumine	23,5	25,6	20,1	23,4	22,2	22,9
Chaux	37,3	29,4	40,9	35,5	36,3	37,1
Magnésie	13,2	13,0	11,1	13,3	13,0	13,0
TOTAUX	98,9	97,4	99,1	98,7	99,0	100,6

L'indice de ces laitiers est compris entre 0,5 et 0,6. Le rapport moléculaire de la magnésie à la chaux varie de 0,37 pour le laitier *c* à 0,65 pour le laitier *b*.

Les oxydes cuivreux et cuivrique, en dissolution dans les scories silicatées, cèdent facilement leur oxygène au carbone, plus facilement encore au soufre, et cela dans de très larges limites des indices. Par suite il importe peu, au point de vue du rendement à la fusion, que les scories soient plus ou moins acides, et, pratiquement, leur teneur en silice peut atteindre 40 p. 100 sans que la teneur en cuivre y dépasse 0,5 p. 100.

Il en est tout autrement dans la métallurgie du plomb au four à cuve, où, pour avoir des scories pauvres en plomb et en argent, il est indispensable qu'il y ait des rapports bien définis entre les teneurs

[1] *Iron and Steel*, 1900, t. II, p. 276.

en silice, en chaux et en oxyde ferreux. La teneur en silice ne dépasse jamais 36 p. 100, il est préférable même qu'elle reste voisine de 30 p. 100.

Les méthodes de traitement des minerais de plomb et de cuivre sont basées sur la facilité avec laquelle les oxydes de ces métaux, en dissolution dans les scories, perdent leur oxygène en présence du charbon et des sulfures. La réduction par le charbon donne lieu aux méthodes de traitement dites *méthodes par réduction ;* la réduction par les sulfures porte le nom de *méthode par réaction.* Quelques formules rendent compte des transformations que subissent les scories en présence des agents réducteurs.

Dans les méthodes par réduction, l'oxyde cède son oxygène au carbone qui se transforme en oxyde de carbone gazeux :

$$PbO, \overline{mRO, nSiO^2}^{L} + \overline{C}^{S} = \overline{mRO, nSiO^2}^{L} + \overline{Pb}^{L} + \overline{CO}^{G}.$$

Dans les méthodes par réaction, l'oxydation du sulfure par l'oxyde met à la fois en liberté le métal de l'oxyde et celui du sulfure :

$$2\,(PbO, \overline{mRO, nSiO^2}^{L}) + \overline{PbS}^{L} = 2\,(\overline{mRO, nSiO^2}^{L}) + \overline{3\,Pb}^{L} + \overline{SO^2}^{G}.$$

Il y a lieu de remarquer que l'oxydation des sulfures par les constituants oxydés ne se fait ni avec les composés du zinc, ni avec ceux de l'antimoine.

APPLICATIONS DES SCORIES FERREUSES

Parmi les scories possédant des propriétés oxydantes, celles tenant en dissolution des oxydes de fer sont de beaucoup les plus importantes et reçoivent de nombreuses applications dans la fabrication des fers et des aciers par affinage de la fonte.

Les scories ferreuses très basiques, par exemple les battitures qui se détachent des pièces de fer pendant le forgeage et le laminage, tiennent à la fois, comme constituants, de l'oxyde ferreux et de l'oxyde ferrique. Si l'indice de la scorie est supérieur à deux, — ce qui correspond à une teneur en silice d'environ 45 p. 100 — il semble que, dans la scorie fondue, tout le fer soit à l'état d'oxyde ferreux. Une scorie fondue à l'air peut ainsi absorber ou non une certaine quantité

d'oxygène suivant que son indice est inférieur ou supérieur à deux.

Dans le premier cas la proportion d'oxyde ferrique formé diminue quand la température est plus élevée ou quand la teneur en silice augmente.

Inversement une scorie suroxydée basique fondue peut céder l'oxygène en plus de celui qui correspond à l'oxyde ferreux à des corps réducteurs tels que le silicium, le phosphore, le manganèse, le carbone, libres ou dissous dans la fonte fondue. S'il s'agit seulement du carbone qui ne donne par oxydation que des produits volatils, les divers états d'oxydation du fer donnent lieu à un cycle fermé, où chaque molécule de fer passe successivement de l'état d'oxyde ferrique au contact de l'air, à l'état d'oxyde ferreux au contact du carbone.

Il n'en est pas de même si l'oxydation s'applique au silicium et au phosphore. En se dissolvant dans la scorie, les produits oxydés — silice et anhydride phosphorique — diminuent la basicité de la scorie dont l'indice devient bientôt suffisamment grand pour que l'oxyde ferreux ne puisse plus absorber l'oxygène de l'air. Tandis qu'avec le carbone seul la réaction est pour ainsi dire illimitée, elle ne tarde pas à s'arrêter quand se joignent à cet élément du silicium ou du phosphore.

Les scories ferreuses non suroxydées jouent, elles aussi, dans certaines conditions un rôle oxydant. A 1200° avec un indice égal au supérieur à deux, elles n'oxydent pas le carbone ; si l'indice est plus petit que deux, elles peuvent au contraire céder une partie de l'oxygène qu'elles contiennent; il y a mise en liberté de fer siliceux et l'indice de la scorie subsistante remonte jusqu'au voisinage de deux.

C'est là une réaction qui se produit quelquefois dans les creusets des hauts fourneaux à fonte et il peut en résulter de très graves accidents. Une mauvaise répartition des charges dans le four, un lit de fusion mal calculé, suffisent souvent pour empêcher la réduction complète des oxydes de fer dans les parties moyennes du fourneau. Dans la partie inférieure très chaude, il se forme alors des scories ferreuses plus ou moins acides, qui coulent rapidement à travers les matières incandescentes et peuvent arriver, tenant encore de l'oxyde ferreux non réduit, jusque dans le creuset contenant la fonte en fusion.

En présence des laitiers basiques calciques qui se produisent en même temps, et qui dissolvent la scorie ferreuse, les propriétés oxydantes de l'oxyde ferreux se manifestent brusquement. Son oxygène se porte sur le silicium et le carbone de la fonte, celle-ci s'affine, le point de fusion du fer décarburé s'élève, et, bientôt, se forme une masse métallique, infusible à la température du creuset. Si les conditions de la fusion ne sont pas rapidement modifiées, cette masse s'accroît, engorge le creuset et constitue ce qu'on appelle un *loup*. C'est un accident grave qui peut amener l'arrêt du haut fourneau.

On a utilisé cette action oxydante des minerais de fer et des scories ferreuses pour activer le départ du carbone et du silicium de la fonte à haute température et transformer en fer doux fondu le métal affiné sur la sole d'un four Martin-Siemens. L'oxydation du carbone étant d'autant plus facile que la température est plus élevée, à la température de 1600 à 1650° qui règne dans le four, l'oxyde ferreux cède facilement son oxygène, et sur sole acide la scorie finale peut tenir plus de 50 p. 100 de silice avec 20 à 40 p. 100 d'oxyde ferreux. Sur sole basique la réduction de cet élément est plus complète et les scories basiques obtenues, tenant seulement 25 à 30 p. 100 de silice et anhydride phosphorique, sont appauvries à une teneur en oxyde ferreux inférieure à 20 p. 100.

IV. — **Scories et laitiers phosphatés.**

Généralités. — Il n'a été fait jusqu'à présent aucune étude suivie sur la fusibilité des laitiers et scories phosphatés. L'anhydride phosphorique se trouve en même temps que la silice dans les scories de four à puddler, dans celles des fours de fusion de l'acier à sole basique, et surtout dans les scories dites « *scories de déphosphoration* » provenant de l'affinage au convertisseur basique par le procédé Thomas.

Dans les scories de puddlage, la somme des teneurs en silice et acide phosphorique varie de 20 à 25 p. 100. Le complément à 100 est à peu près exclusivement formé d'oxyde manganeux, d'oxyde ferreux et d'oxyde ferrique. Généralement la teneur en acide phosphorique est comprise entre 1 et 5 p. 100, et ce n'est que dans le

puddlage des fontes très phosphoreuses que la teneur en acide phosphorique dépasse 15 à 16 p. 100.

Ces scories fondent facilement au four à puddler ordinaire où la température ne dépasse guère 1 400°.

Les scories résultant de l'affinage de la fonte sur sole basique sont plus complexes. En dehors des bases oxyde manganeux et oxyde ferreux, elles tiennent une très forte proportion de chaux avec plus ou moins de magnésie. Le total des teneurs en silice et en acide phosphorique varie généralement de 18 à 20 p. 100 et la teneur en silice y est inférieure à 5 p. 100.

Les proportions des diverses bases sont très variables; souvent le rapport moléculaire $\frac{FeO + MnO}{CaO + MgO}$ est voisin de l'unité.

V. — Utilisation des laitiers et scories.

PRODUCTION DES LAITIERS

Les laitiers et les scories sont des produits obligés du traitement des minerais dont on extrait les métaux par voie ignée. Leur quantité est d'autant plus grande que les minerais sont plus pauvres et la production de l'usine plus importante. Il en résulte que, dans certains établissements métallurgiques, de grands espaces doivent être ménagés pour recevoir les scories, les laitiers, les crasses de toute espèce que produisent les divers ateliers. C'est quelquefois une très grosse gêne dans les usines à cuivre et surtout dans les hauts fourneaux à fonte qui traitent les minerais de fer pauvres de la Lorraine et du Luxembourg. Les fourneaux des États-Unis, ceux des côtes de France, le plus souvent alimentés avec des minerais riches ne donnent guère que 0,5 à 0,6 t. de laitier par tonne de fonte produite; dès que la teneur en silice s'accroît, la proportion de laitier augmente ; elle atteint 1 tonne à Middlesbrough et dépasse 1,1 à 1,2 t. en Lorraine et à Longwy.

Dans ces conditions, un groupe de deux fourneaux produisant chacun 200 tonnes de fonte par jour donne 400 à 500 tonnes de laitier, correspondant à un volume de 200 à 300 mètres cubes. Le volume total au bout d'un an peut atteindre 100 000 mètres cubes, et on se

rend compte de la rapidité avec laquelle les *haldes à déblais* doivent se remplir.

Depuis longtemps déjà on s'est préoccupé de diminuer les dépenses d'achats de terrain et de frais d'entassement des laitiers. On a même cherché à utiliser ces résidus, jusque-là sans valeur et certains laitiers et scories constituent maintenant, dans beaucoup de cas, des produits secondaires qui donnent des bénéfices importants.

L'emploi qu'on peut faire des laitiers et des scories dépend essentiellement de leur composition chimique. Souvent certaines scories contiennent encore beaucoup d'éléments utiles, tels que des métaux qui peuvent en être extraits par un nouveau traitement. D'autres peuvent se couler en gros blocs utilisables dans les constructions; les laitiers très calcaires, après une très fine pulvérisation, sont facilement transformés en ciment, analogue au ciment Portland; les laitiers phosphatés sont utilisés comme engrais dans l'agriculture.

Les diverses applications qu'on peut faire, se rangent en trois catégories principales qui sont :

1° La récupération de certains métaux ou autres corps utilisables;
2° Les applications dans la construction et divers autres usages;
3° La fabrication des ciments.

1° Récupération de certains éléments. — On rencontre souvent, au voisinage d'anciennes exploitations de mines, de grands tas de scories. Les procédés primitifs autrefois employés pour l'extraction des métaux y ont laissé des quantités notables du métal déjà extrait, ou d'autres éléments actuellement utilisables.

L'un des exemples qu'on peut citer est celui du *Laurium grec*, qui exploite uniquement, depuis de longues années, les résidus de laverie et les scories produites par les Grecs du temps de Périclès. Tenant encore 8 à 10 p. 100 de plomb, avec un peu d'argent, ces scories sont susceptibles de subir un nouveau traitement qui retire à peu près la totalité de ces métaux.

D'anciennes scories de cuivre donnent aussi lieu parfois à des exploitations avantageuses.

C'est également en vue de récupérer une partie du métal entraîné par la scorie qu'on applique dans les ateliers de fusion du plomb la *marmite américaine* (fig. 148). De forme conique, avec un diamètre

de 0,65 m. et une profondeur de 0,40 m., cette marmite montée sur roues, porte un orifice A à 0,09 m. au-dessus du fond conique. La scorie coule du four dans la marmite où elle se solidifie partiellement sur les parois et au fond de la marmite. Pendant ce temps, la partie

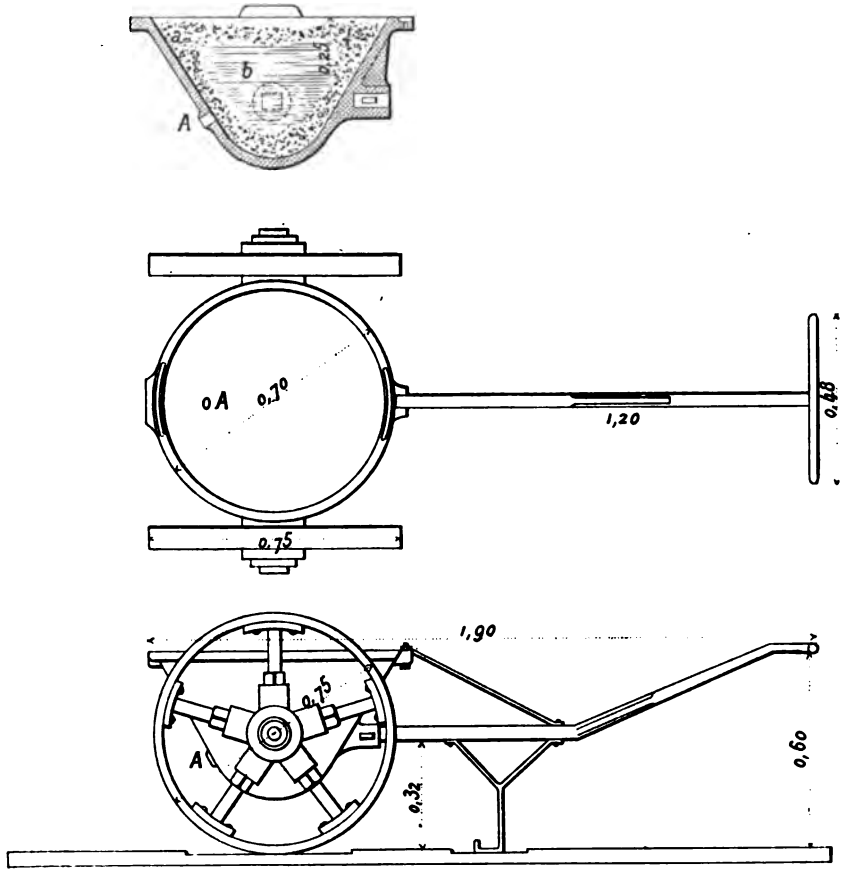

Fig. 148. — Marmite à scorie.

intérieure, encore liquide laisse déposer la *matte* qui se rassemble au fond. En perçant avec une broche de fer par le trou de coulée de la marmite, on ouvre un passage à la partie liquide appauvrie, qui s'échappe et est rejetée.

Quant à la croûte solidifiée qui reste dans la marmite, elle s'est notablement enrichie et on la repasse aux fours. Sa teneur en argent est souvent trois fois plus élevée que celle des scories liquides rejetées.

La plupart des métaux sont rarement obtenus purs dans la première opération de la fusion des minerais. C'est ainsi que le cuivre se sépare des minerais sulfurés à l'état de mattes qui sont quelquefois affinées en une seule opération, mais qui subissent dans certaines usines un grand nombre de fusions successives. Ces fusions d'affinage donnent des scories riches en fer et en cuivre qu'il est avantageux de repasser dans les opérations antérieures.

D'une manière générale et presque avec tous les métaux, les scories d'affinage sont suffisamment riches pour qu'il y ait intérêt à leur faire subir un nouveau traitement. C'est ainsi que les scories de forge résultant de l'affinage de la fonte de fer, repassent au haut fourneau où elles perdent le fer et une partie du manganèse qu'elles contiennent.

2° Applications a la construction et divers autres usages. — Les laitiers de hauts fourneaux sont surtout encombrants par leur grande quantité, et, c'est toujours en vue de débouchés importants qu'on a cherché à les utiliser. La construction des jetées, môles, remblais de voies ferrées, etc., la fabrication des briques, des ciments, étaient tout indiquées pour remplir cette condition.

Quand on veut simplement se débarrasser des laitiers en les conduisant dans un lieu déterminé désigné sous le nom de *crassier*, on les coule en gros pains dans des moules en fonte portés sur vagons, ou bien on les granule en faisant arriver le jet fondu, dans un courant d'eau très rapide. Le laitier granulé est entraîné dans une trémie ou dans un bassin; il est repris ensuite et chargé sur vagons ou sur bateaux.

Les laitiers noirs et siliceux généralement obtenus dans la fabrication de la fonte blanche au coke sont à peu près sans aucune application industrielle. On ne peut utiliser que les laitiers très siliceux, à teneur voisine de 55 p. 100 de silice, produits dans les hauts fourneaux au bois, et les laitiers basiques obtenus dans la fabrication des fontes grises au coke, et tenant seulement 30 à 35 p. 100 de silice.

Voici les principales utilisations qui en ont été faites.

a) *Laine de scories.* — La laine de scorie s'obtient avec les laitiers des hauts fourneaux à bois. Par suite de leur forte teneur en silice, ceux-ci sont visqueux, filants, et s'étirent facilement avant

leur solidification complète. Ils ne doivent pas contenir de soufre.

Dans le jet mince du laitier fondu qui ne doit pas avoir plus de 10 à 15 millimètres de diamètre, on lance normalement un jet de vapeur. Celui-ci divise le laitier qui est projeté dans l'air où il s'étire naturellement en une infinité de longs fils minces, plus ou moins longs, suivant la viscosité du laitier. Le tuyau de vapeur a seulement 6 ou 8 millimètres de diamètre.

On recueille la laine dans une chambre en tôle ou en toile métallique, ouverte du côté d'arrivée de la vapeur. Si on divise en deux la chambre par une cloison, la laine la plus fine se rassemble dans le compartiment le plus éloigné.

La substance ainsi obtenue très légère et mauvaise conductrice de la chaleur est utilisée comme *calorifuge* autour des tuyaux de vapeur. On s'en sert également pour les tuyaux à vent chaud. Enfin, dans les maisons, on garnit quelquefois l'intervalle entre le plafond et le plancher avec de la laine de laitier. Cela suppose que le laitier ne contient pas de soufre, car les dégagements d'hydrogène sulfuré qui se produiraient seraient désagréables et dangereux dans toutes les applications.

b) *Construction des chaussées.* — Pour le ballastage des voies ferrées ou l'empierrement des routes, les laitiers pierreux, dont la teneur en chaux n'est pas trop forte, conviennent le mieux. Il est nécessaire dans tous les cas de couler le laitier en gros blocs afin qu'il se refroidisse lentement et ne devienne pas trop fragile. On le concasse ensuite en morceaux plus ou moins gros, suivant l'usage auquel on le destine.

Quand il s'agit de l'établissement de remblais, de quais ou de jetées, les gros pains de laitier coulés dans des moules en fonte peuvent être conduits tels quels et utilisés de même.

La dureté de ces laitiers est comparable à celle des basaltes.

Pour la garniture des chaussées ou le ballastage des voies de chemins de fer, on emploie des laitiers concassés à la grosseur habituelle; on a aussi essayé la *fabrication des pavés*, pavés qui sont désignés sous le nom de *porphyre artificiel*. On les obtient en coulant le laitier dans des moules ayant la forme voulue. Leurs qualités s'améliorent beaucoup par un réchauffage ou plutôt par un recuit.

Des fabrications très importantes de pavés ont été montées dans le Cleveland. L'expérience a montré que ces produits étaient suffisamment résistants, mais qu'ils devenaient glissants au bout d'un temps assez court.

c) *Verre de laitier.* — Certains laitiers, additionnés d'alcalis, conviennent assez bien pour la fabrication du verre à bouteilles. En Angleterre on a quelquefois coulé les laitiers fondus directement dans des fours de verrerie avec les additions convenables. La chaleur totale du laitier était ainsi très suffisamment utilisée.

Cet emploi du laitier ne s'est pas répandu en France.

d) *Briques de laitier.* — On a quelquefois essayé de fabriquer directement des briques par coulée directe dans des moules en fonte. En France, ce procédé a été abandonné et remplacé par l'agglomération à la chaux des laitiers granulés.

On broie sous des meules un mélange dont la composition en volume est de 3 parties de laitier granulé, et de 1 partie de chaux. L'addition de chaux varie d'ailleurs suivant la teneur en chaux du laitier. On obtient une pâte consistante, qu'on moule dans la forme voulue à l'aide de machines à agglomérer. Les machines Couffinhal exercent une pression de 150 kilogrammes par centimètre carré et les briques ainsi comprimées durcissent à l'air et résistent à une charge à l'écrasement de 60 kilogrammes par centimètre carré. Elles résistent également sans fondre à la température de 1 000°.

e) *Utilisation des laitiers phosphatés comme engrais.* — La fabrication du fer ou de l'acier par le procédé Thomas ou procédé Bessemer basique consiste à affiner des fontes peu siliceuses, mais tenant au moins 2 p. 100 de phosphore. Les laitiers obtenus ont une forte teneur en phosphate de calcium, et, après une fine pulvérisation, ils conviennent parfaitement comme engrais pour l'agriculture.

Toutes les usines qui travaillent au convertisseur Thomas tirent ainsi parti de leurs laitiers phosphatés, dont la teneur en anhydride phosphorique est supérieure à 16 p. 100, et dépasse quelquefois 20 p. 100. Un atelier de broyage, annexé à l'usine, livre ces laitiers à l'état de poudre fine, dont l'acide phosphorique est facilement assimi-

lable par les plantes. L'assimilation est d'ailleurs d'autant plus rapide que la poudre est plus fine.

Les appareils de broyage comprennent généralement des meules. Cependant, là comme dans la fabrication des ciments, les broyeurs à boulets se substituent aux meules. Les laitiers broyés sont reçus dans des sacs et sont ainsi directement livrés à l'agriculture.

3° Fabrication des ciments de laitier. — En France, la première application de la fabrication des ciments de laitier s'est faite aux hauts fourneaux de Saulnes. Cette industrie s'est ensuite installée dans toutes les usines qui produisaient des laitiers convenables, et elle a pris un très grand développement.

On avait déjà remarqué que le laitier granulé, mélangé avec 1/3 à 1/5 de chaux en poids, donne des matières hydrauliques susceptibles de faire prise sous l'eau. En 1865, on constatait que certains sables, obtenus avec des laitiers granulés, remplaçaient avantageusement les sables et même les pouzzolanes des bords du Rhin.

Tous les laitiers ne sont pas également propres à cette fabrication. Les propriétés pouzzolaniques des sables dépendent de la composition chimique et surtout du rapport de la quantité de chaux à la quantité de silice; elles croissent avec ce rapport. D'après Tetmajer, les meilleurs résultats sont obtenus quand les poids de chaux, de silice et d'alumine sont proportionnels aux nombres 46, 30 et 16. Le rapport entre l'alumine et la silice $\frac{Al^2O^3}{SiO^2}$ est compris entre 0,45 et 0,05.

L'addition de chaux, nécessaire pour obtenir le ciment, varie généralement de 35 à 45 p. 100 de la quantité de laitier. Il semble qu'il n'y ait aucun intérêt à employer de la chaux hydraulique.

Les propriétés pouzzolaniques qne présentent les laitiers sont acquises par la granulation. Les laitiers, non granulés, n'ont aucune valeur au point de vue hydraulique. Il est donc indispensable que les laitiers soient réduits à l'état de sable, par granulation et non par pulvérisation. Le refroidissement presque instantané est une des conditions nécessaires que doit subir le laitier à sa sortie du haut fourneau. C'est d'ailleurs à une cause analogue que semblent dues les propriétés pouzzolaniques des trass de Santorin, des Açores, de Pouzzoles. Les laves coulant dans la mer ont été brusquement refroidies, et ont acquis les propriétés voulues, tandis que les cendres refroidies

à l'air, bien qu'ayant exactement la même composition chimique, ne présentent aucune propriété pouzzolanique. Cela confirme l'explication de H. Le Chatelier, d'après laquelle les laitiers granulés présentent une énergie plus grande en présence de l'eau, parce que, en restant à l'état vitreux, ils conservent toute leur chaleur latente de cristallisation, que les laitiers refroidis lentement dégagent complètement. Les laitiers granulés ont donc une tendance plus grande à se combiner et leur potentiel chimique est notablement plus élevé.

Enfin, pour la fabrication des ciments, il est indispensable que les laitiers granulés soient broyés aussi finement que possible. La réaction, en présence de l'eau, avec la chaux très fine blutée ajoutée au laitier, est alors plus complète, surtout si le malaxage du mélange est longuement prolongé.

La fabrication des ciments de laitier comprend donc toute une série d'opérations successives qui vont être résumées rapidement.

1° *Granulation.* — La granulation a surtout pour but de refroidir le laitier aussi brusquement que possible ; elle doit donc avoir lieu sur du laitier très chaud et très fluide, avec de l'eau très froide largement distribuée. On réalise ces conditions en faisant immédiatement arriver le laitier dans un courant d'eau débité à haute pression par un tuyau de 70 à 80 millimètres de diamètre. On recueille le sable dans des réservoirs où il est repris par une grue ou par une chaîne à godets qui le charge sur les vagons allant à l'usine à ciment.

2° *Dessiccation.* — La dessiccation des laitiers granulés est exigée par l'opération suivante qui est une pulvérisation. Celle-ci ne peut être pratiquée que sur des sables préalablement bien desséchés.

Les appareils de dessiccation sont très variés. Quelquefois ce sont de simples plaques de fonte chauffées ; d'autres fois on emploie des étuves ou même de véritables fours. Une disposition satisfaisante consiste à faire passer le sable dans un cylindre chauffé par de l'air chaud circulant en sens inverse du sable. L'avancement du sable est produit par une hélice qui tourne à l'intérieur du cylindre. On cherche toujours à réaliser un chauffage méthodique et une circulation automatique.

3° *Pulvérisation.* — La pulvérisation s'applique au laitier bien des-

séché. Elle se fait soit par les différents systèmes de meules, soit par des broyeurs à boulets qui ont une tendance à se substituer aux meules. Quelques types de broyeurs à boulets réunissent en eux le broyage et le blutage, et le laitier pulvérisé, amené à la partie inférieure du broyeur, tombe directement dans des sacs. La poussière que donnent les meules est ainsi complètement évitée, et il en résulte une grande amélioration dans les conditions hygiéniques de l'atelier de broyage.

Les broyeurs à boulets exigent une puissance motrice indiquée de 30 à 40 chevaux par tonne de laitier granulé broyée par heure.

4° *Blutage.* — Le blutage s'effectue généralement dans des trommels en toile de cuivre de 1200 à 1500 mailles au centimètre carré. Pour dégager les trous des tamis, un marteau à cames frappe trois ou quatre fois par tour sur l'arbre du trommel.

5° *Addition de chaux.* — Les matières, exactement pesées et mélangées, sont généralement soumises à un broyage qui a pour but de bien les mélanger. Elles comprennent la farine de laitier, l'addition de chaux éteinte et quelquefois diverses autres additions. Elles sont ensuite soumises à une série de malaxages qui ont pour effet de donner une homogénéité complète au ciment préparé.

Propriétés des ciments de laitier. — Les ciments de laitier ainsi obtenus ont une composition notablement différente des ciments de Portland. On peut cependant, par des additions convenables, obtenir une composition tout à fait analogue, notamment par des additions pouzzolaniques.

La composition pour cent du ciment de Portland varie dans les limites suivantes :

ÉLÉMENTS	LIMITES	TENEUR MOYENNE
Silice	22 à 26	24
Alumine	6 à 10	7,5
Oxyde ferrique	2 à 4	3
Chaux	61 à 66	63
Magnésie	1	1
Anhydride sulfurique	1,50 à 2	1,75

Voici quelques exemples de ciments, donnés par Prost comme provenant des usines de Donjeux et de Saulnes[1] :

ÉLÉMENTS	CIMENTS DE DONJEUX			CIMENTS DE SAULNES
	1	2	3	
Sable siliceux	0,25	»	0,25	»
Silice	23,85	24,85	24,55	22,45
Alumine	13,95	12,10	14,05	13,95
Oxyde ferrique	1,10	3,85	1,85	3,30
Chaux	51,40	49,20	49,25	51,10
Anhydride sulfurique	0,45	1,35	0,60	0,35
Soufre à l'état de sulfure	»	1,30	»	»
Perte au feu	7,05	5,65	7,75	7,50

Les ciments de laitier sont à prise plutôt lente. Celle-ci varie d'ailleurs avec la quantité d'eau employée, avec la température de l'air et celle de l'eau, et aussi avec la méthode d'évaluation de la prise. Au bout de vingt-huit jours, aussi bien pour le mortier normal que pour le ciment pur, on peut compter sur une résistance à la traction de 20 à 30 kilogrammes par centimètre carré.

[1] *Annales des Mines*, 4e livraison de 1889, p. 194.

TABLE DES MATIÈRES

DU PREMIER VOLUME

CHAPITRE PREMIER

MINERAIS

I. — Classement des minerais 1

Variétés diverses des minerais 1
Classement d'après les gangues et la nature du composé métallique. . . 3
Séparation des minerais purs. 6
Classement suivant la teneur. 7
Opérations de classement 8

II. — Échantillonnage 8

Importance et principes de l'échantillonnage 8
1° *Prélèvement de la prise d'essai*. 10
a) Méthodes par prélèvement continu. 12
b) — par prélèvements à intervalles réguliers 12
Échantillonneur de Brunton 13
— de Bridgman. 15
2° *Réduction de la prise d'essai*. 16
Casier à cloisons parallèles. 18
Méthode des quartiers 19
3° *Détermination de l'humidité*. 22
4° *Introduction dans les flacons destinés aux laboratoires*. 23

III. — Manutention et mise en stock 24

Dépôts et stocks de minerais. 24
a) Établissement des dépôts 25
b) Arrivage des minerais. 28
c) Manutention entre le dépôt et les appareils de traitement. 35

CHAPITRE II

CAPITAL

I. — Intervention du capital en métallurgie 40

Nécessité du capital 40
a) Capital d'établissement 41

Répartition du fonds de premier établissement 41
Utilité des amortissements 42
Importance des capitaux d'établissement 45
b) Fonds de roulement 47
Nécessité du fonds de roulement 47
Représentation du fonds de roulement industriel 48
a) Matières premières en stock 48
b) Produits intermédiaires 51
c) — finis 53
Calcul du fonds de roulement. 54

II. — Constitution du capital. 55
Actions et obligations 55
Caractères des actions 55
Formes des sociétés par actions. 56
Caractères des obligations. 57

III. — Rémunération du capital. 58
Établissement du bilan. 58

IV. — Trusts et syndicats de vente. 61
Caractères des associations de production et de vente. 61
Trusts américains 62
Cartells allemands et comptoirs français. 64
Tableau des immobilisations et des amortissements de quelques usines. . 65
II. Tableau du fonds de roulement de quelques usines. 66
I . Exemple d'un bilan d'une société métallurgique. 67

CHAPITRE III

TRAVAIL

I. — Organisation du travail. 68
Organisation d'une société métallurgique. 68
Organisation des services d'une usine. 69
1° Magasin ou service des marchandises 69
2° Services de la fabrication 69
3° Comptabilité industrielle. 70
Prix de revient 71
Frais directs ou spéciaux. 71
— fixes 72
Prix de revient complet. 73

II. — Modes d'application du travail 74
Diverses manifestations du travail 74

III. — Travail intellectuel 76
Choix et rémunération du personnel dirigeant. 76

IV. — Travail manuel. 78
Importance de la main-d'œuvre 78
Durée du travail. 81
Rémunération du travail manuel. 83
a) Travail à la journée. 84
b) — à prix fait. 86

CHAPITRE IV

ÉNERGIE

I. — Principes généraux 89
Différents modes de l'énergie 89
Principe des potentiels. 93
Sources de l'énergie 95

II. — Transformations de l'énergie. . . . . .
Définitions des principaux termes. 96
Systèmes, phases, constituants, condensation 96
Généralités sur les transformations. 100
Systèmes stables et systèmes hors d'équilibre. 102

III. — Lois des transformations de l'énergie. 103
A. *Lois communes à toutes les transformations* 104
Principe de l'équivalence. 104
Principe de l'état initial et de l'état final 104
Applications 104
B. *Lois des transformations irréversibles* 108
Principe de Carnot-Clausurs 112
C. *Lois des transformations réversibles* 113
Loi de H. Le Chatelier ou loi d'égalité de l'action à la réaction. 113
Loi de Gibbs ou loi des phases 114
a) Loi d'équilibre d'un système à une seule phase. 115
b) — — à plusieurs phases. 116
D. *Lois numériques des équilibres*. 117
a) Systèmes monovariants 118
1° Système à un seul constituant. Équation de Clapeyron 118
2° — à deux constituants. 119
b) Systèmes trivariants constitués par une seule phase. 120

CHAPITRE V

ÉNERGIE ÉLASTIQUE

Généralités. 124
Limite d'élasticité d'un métal. 125
Énergie élastique du vent soufflé dans un fourneau. 131

CHAPITRE VI

ÉNERGIE CINÉTIQUE

Généralités 132
A. *Forgeage au marteau*. 133
B. *Essais au choc*. 134
C. *Régularisation de la vitesse des machines*. 136

CHAPITRE VII

ÉNERGIE ÉLECTRIQUE

Généralités et définitions 138

I. — Effets thermiques de l'électricité 139

Transformation de l'énergie électrique en énergie thermique 139
Loi de Joule 140
Applications en métallurgie 142
Four de laboratoire 142
Soudure des métaux 143
Recuit local 145
Réduction des oxydes métalliques 146
Fabrication du carbure de calcium 148

II. — Effets chimiques 149

Electrolyse 149
A. *Principes de l'électrolyse* 150
Lois des quantités 151
Loi de la force électromotrice 153
Densité du courant 156
B. *Applications de l'électrolyse* 157
a) Electrolyse des sels fondus 158
Action de l'électrolyse sur les sels fondus 158
Conditions de l'électrolyse 160
1° Electrolyte. 2° Electrodes. 3° Cuves d'électrolyse 160
Exemples d'appareils 162
b) Electrolyse des sels en solution 164
Principe 164
Caractères communs des électrolytes 165
Appareils d'électrolyse 167
Electrolyse des solutions cyanurées 168
c) Affinage du cuivre noir 169
Principes, ... 169
Affinage du cuivre noir 172
1° Cuves. 2° Electrolyses. 3° Électrodes 172

CHAPITRE VIII

ÉNERGIE CHIMIQUE

Généralités 175

I. — Transformations de l'énergie chimique 176

a) Transformation en énergie thermique 176
b) — — élastique 178
c) — — électrique 178

II. — Applications de l'énergie chimique 181

Aluminothermie 181
Procédé Bessemer 183
Grillage des minerais de fer carbonatés 185

CHAPITRE IX

ÉNERGIE MÉCANIQUE

I. — Utilisation en métallurgie 187
Applications principales 187
A. *Manutention des matières premières et des produits* 188
B. *Mise en œuvre des appareils métallurgiques* 191
C. *Travail des métaux* 193
II. — Production de l'énergie mécanique 194
a) Machines hydrauliques 194
b) — à vapeur 195
c) — à gaz 196
III. — Transmission de l'énergie mécanique 197
a) Transmissions mécaniques 197
b) — électriques 197
c) — à l'air comprimé 198
d) — par l'eau sous pression 198

CHAPITRE X

ÉNERGIE THERMIQUE

Généralités 203
I. — Principaux usages de la chaleur en métallurgie 204
A. *Modifications de la forme des métaux et de leur constitution physique* . . . 204
B. *Changements d'état* 206
a) Réactions irréversibles 209
Fusion 206
Volatilisation 207
C. *Productions de certaines réactions* 208
Grillage 209
Réductions 209
Affinage des métaux 212
b) Systèmes réversibles. Dissociations 214
1° Dissociation du carbonate de calcium 214
2° Décomposition des sulfates 217
3° Dissociation de l'anhydride carbonique 218
4° — de la vapeur d'eau 222
5° — de l'oxyde de carbone 223
6° — d'un mélange d'oxyde de carbone et de vapeur d'eau . 227

CHAPITRE XI

ÉTUDE THÉORIQUE DE LA COMBUSTION

Généralités 230
I. — Chaleurs spécifiques et chaleurs d'échauffement 231
Définitions 231
Variétés diverses des chaleurs spécifiques 233

Données numériques sur les chaleurs spécifiques et sur les chaleurs d'échauffement 236
1° Chaleurs spécifiques moléculaires des gaz 237
2° — — rapportées à un kilogramme 239

II. — Pouvoir calorifique 242
1° Mesure des pouvoirs calorifiques 242
Bombe calorimétrique 246
2° Variations des pouvoirs calorifiques 246
a) Influence de la température 246
b) — de la pression 247

III. — Températures de combustion 249
Définition 249
Température de combustion du carbone 251
1° Combustion pour oxyde de carbone 251
2° — pour anhydride carbonique 252
Températures de combustion de divers corps 252
Influence de la dissociation 252
Apport extérieur de chaleur 253

IV. — Mesure des températures 255
A. *Echelles thermométriques* 255
Choix d'une échelle thermométrique 255
Thermomètre à gaz 257
B. *Pyromètres à gaz* 258
1° Méthode générale voluménométrique 260
2° — de Mallard et Le Chatelier 261
3° — de Wiborgh 262
4° Détermination des points fixes 263
C. *Pyromètres calorimétriques* 264
D. *Pyromètres à résistance électrique* 267
E. *Pyromètres thermo-électriques* 268
1° Pyromètre de H. Le Chatelier 269
Procédés de mesures 270
Galvanomètre de Deprez et d'Arsonval 271
Graduation de l'appareil 274
2° Différents types de galvanomètres 275
Pyromètres enregistreurs 278
F. *Pyromètres optiques* 281
1° Pyromètre optique de H. Le Chatelier 282
2° Lunette de Mesuré et Houël 284
G. *Montres fusibles* 286
Principe 286
Montres de Séger 288

CHAPITRE XII

PRODUCTION DE LA CHALEUR

Généralités 290

I. — Combustion des gaz 291
A. *Principes généraux* 291
Brûleur Bunsen 291
Quantité d'air nécessaire à la combustion 293

B. *Transformations des mélanges explosifs* 294
1° Action de la chaleur 294
2° — de la pression 296
3° — des corps poreux 296
4° — de présence 297
C. *Inflammabilité des gaz* 297
D. *Vitesse de propagation de la flamme* 301
1° Vitesse de propagation 301
3° Onde explosive 302
E. *Conditions à réaliser pour la combustion complète des gaz* 305
II. — Combustion des liquides 310
Conditions à réaliser pour la combustion complète 310
III. — Combustion des combustibles solides 312
A. *Alimentation en air* 312
Orifice équivalent d'un four 312
Procédés d'alimentation 314
B. *Procédés pour la combustion des combustibles solides* 316
1° Combustion des poussières par pulvérisation 316
2° — des menus sur tablettes 317
3° — sur grilles 317
a) Combustibles à éléments fixes 318
b) — à éléments volatils 322
4° Combustion dans des foyers soufflés 323

CHAPITRE XIII

UTILISATION DE LA CHALEUR DANS LES FOURS MÉTALLURGIQUES

I. — Causes des pertes d'énergie dans l'utilisation des combustibles 327
II. — Bilan thermique d'une opération métallurgique 328
A. *Chaleurs positives* 329
a) Chaleur dégagée par la combustion 329
b) — sensible apportée de l'extérieur 329
c) — dégagée par certaines réactions 330
B. *Chaleurs négatives* 331
d) Chaleur emportée par les produits brûlés 331
Four à acier. Four à gaz 331
e) Chaleur emportée par les produits solides ou liquides 332
f) — absorbée par certaines réactions 333
g) Perte de chaleur par rayonnement 333
III. — Bilan thermique de la fabrication d'une lame de fonte 334
A. *Chaleurs reçues ou absorbées* 334
a) Chaleur produite par la combustion du coke 334
b) — apportée par le vent 335
c) — produite par certaines réactions 336
B. *Chaleurs emportées ou perdues* 336
d) Chaleur sensible emportée par les fumées 336
e) — emportée par les produits liquides 337
f) — absorbée par certaines réactions 337
g) — perdue par rayonnement 337

IV. — Bilan thermique d'une opération Bessemer 338
A. *Chaleurs positives* 339
a) Chaleur sensible apportée par la fonte 339
b) — de combustion des éléments brûlés 339
c) — de combinaison des éléments formés 340
B. *Chaleurs négatives* 340
d) Chaleur emportée par le métal affiné. 340
e) — emportée par les produits de la combustion 340
f) — de dissociation des éléments associés au fer 342
g) — perdue par rayonnement. 342

CHAPITRE XIV

RÉCUPÉRATION DE LA CHALEUR DE LA FUMÉE DES FOURS

Principe et généralités 344
I. — Utilisation des fumées riches en chaleur latente 345
Pertes de chaleur par les fumées 345
Exemple d'un haut fourneau de Pittsburg. 347
II. — Utilisation des fumées riches en chaleur sensible 350
1° *Pertes de chaleur par les fumées* 350
2° *Récupération de la chaleur sensible* 352
a) Chauffage de fours annexes 352
b) Production de la vapeur. 352
c) Récupération proprement dite 353
III. — Influence de la récupération proprement dite 355
A. *Chauffage direct sans récupération* 355
B. *Chauffage par le gaz à l'air*. 355
a) Récupération par l'air secondaire 353
b) — par le gaz et l'air secondaire. 358
c) — par l'air primaire et l'air secondaire. 359
C. *Chauffage par le gaz mixte à l'air et à l'eau*. 360
a) Récupération par l'air secondaire 361
b) — par le gaz et l'air secondaire. 361
c) — par l'air primaire et l'air secondaire. 362
D. *Chauffage par les gaz mixtes à l'air, à l'eau et aux fumées*. 362
E. *Chauffage par un gaz de houille*. 362
IV. — Causes de pertes dans les fours de récupération. 363

CHAPITRE XV

MÉTAUX ET ALLIAGES. PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES ET PROCÉDÉS D'ÉTUDE DES MÉTAUX ET DES ALLIAGES

I. — Introduction a l'étude des transformations des métaux et des alliages. . . 366
Importance des alliages 368
Alliages en équilibre et alliages hors d'équilibre. 368
Transformations réversibles et transformations irréversibles. 369
Constituants et phases 375

Composés définis 376
Solutions liquides et solutions solides des métaux 379

II. — MÉTAUX ET ALLIAGES A L'ÉTAT D'ÉQUILIBRE STABLE 383

A. *Transformations d'un métal pur* 383
1° Transformations à l'état liquide 383
2° Passage de l'état liquide à l'état solide 383
3° Transformations des métaux solides. Modifications allotropiques . . . 386
Allotropie du fer 387
— du nickel, du zinc, de l'étain 389

B. *Transformations des alliages binaires* 389
1° Variances des alliages binaires 389
2° Transformations des alliages liquides binaires 390
3° Passage des alliages binaires de l'état liquide à l'état solide 392
a) Alliages simples 392
Température de récalescence 392
Séparation des métaux purs 396
— des cristaux mixtes 399
b) Alliages binaires donnant lieu à des composés définis 402
c) — — formés de métaux isomorphes 405
d) Solidification des alliages fer-carbone 406
1° Aciers de 0 à 2 p. 100 de carbone 408
2° Alliages de 2 à 4,3 p. 100 de carbone 409
3° — à plus de 4,3 p. 100 de carbone 409
4° Transformations des alliages solides 410
Point de récalescence 410
Transformations des aciers au carbone 410

C. *Transformations des alliages ternaires* 415
1° Variances des alliages ternaires 415
2° Transformation des alliages ternaires liquides 417
3° Passage de l'état liquide à l'état solide 422

III. — ALLIAGES HORS D'ÉQUILIBRE 429
Production des alliages hors d'équilibre. Trempe 429
Propriétés des alliages hors d'équilibre 431
1° État chimique d'un alliage trempé 431
2° — structural d'un alliage trempé 433
3° — mécanique d'un alliage trempé 433
Influence des transformations irréversibles sur un alliage trempé 434
— de la température de trempe sur l'alliage trempé 436
Transformation des alliages trempés 438

IV. — PROCÉDÉS D'ÉTUDES DES MÉTAUX ET DES ALLIAGES 440
Importance de cette étude 440

A. *Détermination du groupement chimique des métaux* 442
1° Analyse chimique 442
Séparation du graphite. — Cémentite et martensite. — Composés de fer, de manganèse et de silicium. — Composés de fer et de chrome. — Carbures doubles de fer et de manganèse. — Composés du cuivre avec le zinc et du cuivre avec l'étain 443
2° Force électromotrice de dissolution 445

B. *Examen du groupement des phases* 446
Métallographie 446
1° Préparation de la surface polie 448
2° Attaque de la surface polie 451

Polissage en bas-relief. Attaque par un réactif chimique 451
Attaque par l'iode. Action d'un courant électrique 452
— par formation d'un couple galvanique 452
3° Examen microscopique et photographie. 454
C. *Détermination des points de transformation* 457
1° Courbes de refroidissement. Mode opératoire. 459
2° Propriétés magnétiques des alliages 462
3° Mesure des dilatations 463
Principe de la méthode. 463
Description des appareils. 466
a) Support. — *b*) Barrette d'essai. — *c*) Miroir. — *d*) Appareil de chauffage. — *e*) Appareil de mesure 466

CHAPITRE XVI

LAITIERS ET SCORIES

I. — Propriétés générales des laitiers et scories. 470
Rôle des laitiers et des scories en métallurgie 470
Classification des laitiers et des scories 472
Calcul de la composition centésimale. 474
1° Poids équivalents de la silice et des bases.. 474
Application au calcul d'un lit de fusion. 475
2° Loi du remplacement des bases. Applications. 476
3° Représentation graphique des laitiers et scories à trois constituants. 479
Laitiers et scories à l'état solide. 480
Constituants et phases 480
a) Silicates. — *b*) Silico-aluminates. — *c*) Spinelles. — *d*) Phases diverses 481
Structure 483
Poids spécifique 484
Couleur 484
Laitiers et scories à l'état liquide 485
Propriétés générales 485
Mode de formation. 487
— de solidification 491
II. — Fusibilité des laitiers et des scories. 492
A. *Méthode de mesure* 492
1° Observation directe du point de fusion 495
2° Mesure des quantités de chaleur totale de fusion 496
3° Observation de la température d'affaissement. 496
B. *Résultat des mesures* 497
a) Laitiers et scories silicatés à deux constituants. 498
1° Laitiers alcalins. 499
2° Scories plombeuses 500
3° — ferreuses. 502
4° Laitiers calciques 504
5° — manganésés calciques 507
b) Laitiers et scories silicatés à plus de deux constituants 510
1° Laitiers silicatés magnésiens calciques 510
Influence de l'indice. 510
— du rapport moléculaire CaO : MgO 511
Synthèse des expériences 514
2° Laitiers silicatés alumino-calciques. 516

α) Chaleurs totales de fusion 516
Influence de l'indice du laitier 516
— du rapport moléculaire Al^2O^3 : CaO 518
— de la substitution de MgO à CaO 521
Synthèse des expériences 523
β) Températures d'affaissement 525
Laitiers alumino-calciques protosilicatés 527
Influence de la substitution de MgO à CaO 528
3° Scories ferro-calciques 530
Influence de l'indice sur les températures d'affaissement 532
— de la teneur en chaux 533
Synthèse des résultats obtenus 536
Substitution de MnO à FeO 537
— MgO à CaO 538
— BaO à CaO 538
— ZnO à CaO 539
— Al^2O^3 à SiO^2 540
— Al^2O^3 à FeO 541
— Al^2O^3 à CaO 541
Substitution simultanée de plusieurs éléments 542

III. — Actions chimiques des laitiers et des scories sur les propriétés des métaux. 544
Principes généraux 544
A. *Désulfuration par les laitiers et scories* 546
Principes de la désulfuration 546
Action du manganèse 548
— des laitiers basiques 548
Désulfuration au haut fourneau 550
— des fontes par mazéage spécial 550
Mazéage au mélangeur 550
— four Martin basique 551
— cubilot Rollet 551
Désulfuration dans l'affinage pour fer et acier 552
B. *Déphosphoration par les laitiers et les scories* 553
Principes de la déphosphoration 553
Action des scories et des laitiers basiques 555
Déphosphoration des fontes par mazéage spécial 557
Procédé Bell et Krupp 557
— Rollet 558
Déphosphoration dans l'affinage des fers et aciers 559
Puddlage 559
Affinage au four Martin 560
— convertisseur 561
C. *Action oxydante de certaines scories* 562
Action sur certains métalloïdes 562
Application des scories ferreuses 564

IV. — Scories et laitiers phosphatés 566
Généralités 566

V. — Utilisation des laitiers et des scories 567
Production des laitiers 567
1° *Récupération de certains éléments* 568
2° *Applications à la construction et divers autres usages* 570
a) Laine de scories 570
b) Construction des chaussées 571

c) Verre de laitier 572
d) Briques de laitier 572
e) Utilisation des laitiers phosphatés comme engrais 572

3° *Fabrication des ciments de laitier* 573

1° Granulation. — 2° Dessiccation. — 3° Pulvérisation. — 4° Blutage. — 5° Addition de chaux 574

Propriétés des ciments de laitier. 575

ÉVREUX, IMPRIMERIE DE CHARLES HÉRISSEY

50 1/2

+ 100

90

This book should be returned to the Library on or before the last date stamped below.

A fine of five cents a day is incurred by retaining it beyond the specified time.

Please return promptly.

AUG 6 '51 H

Chem 7209.04
Traite theorique et pratique de m
Cabot Science 003413716
3 2044 091 946 186